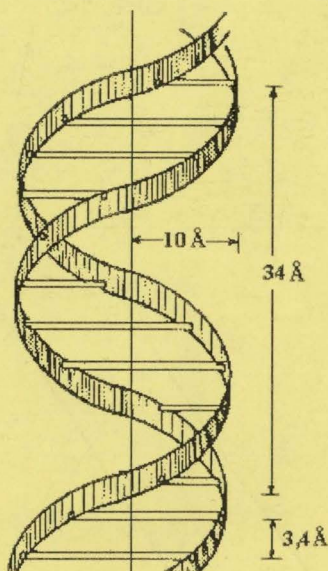


TEODORA STAIKU
MARIN MICUȚ
MINODORA LECA

**CULEGERE
DE PROBLEME
DE CHIMIA FIZICĂ
A MACROMOLECULELOR**



Editura Universității din București

TEODORA STAICU

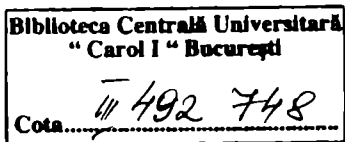
MARIN MICUȚ

MINODORA LECA

CULEGERE DE PROBLEME DE CHIMIA FIZICĂ A MACROMOLECULELOR

Editura Universității din București
2003

Referenți științifici: Prof. dr. **Cristina Mandravel**
Prof. dr. **Mihaela Olteanu**



652/12

B.C.U. "CAROL I" BUCUREȘTI



C20126714

© Editura Universității din București
Șos. Panduri, 90-92, București - 76235; Telefon/Fax: 410.23.84
E-mail: editura@unibuc.ro
Internet: www.editura.unibuc.ro

Descrierea CIP a Bibliotecii Naționale a României
STAIKU, TEODORA

**Culegere de probleme de chimia fizică a
macromoleculor / Teodora Staicu, Marin Micuț,
Minodora Leca - București: Editura Universității din
București, 2003
204 p.
Bibliografie
ISBN 973-575-751-6**

I. Micuț, Marin
II. Leca, Minodora

544

PREFAȚĂ

Chimia fizică a macromoleculilor, ca ramură distinctă a chimiei fizice, este un domeniu în plină expansiune, modern, de mare perspectivă, al cărui impact, atât în planul cercetărilor teoretice cât mai ales în cel aplicativ, este astăzi colosal. Dezvoltarea și progresul civilizației umane, în special sub aspect material, sunt strâns legate de creșterea continuă a confortului cotidian. De la cele mai simple articole textile și până la componente utilizate în tehnologia de vârf (IT, tehnologia spațială), polimerii (naturali, de sinteză) își fac tot mai mult simțite prezența și importanța.

Într-un asemenea cadru, lucrarea “Culegere de probleme de Chimia fizică a macromoleculilor”, prima culegere de probleme de acest fel, vine să-și găsească un loc și, mai ales, un rost. Fiind constituit din șase capitole, prezentul material urmează structura cursului de “Chimia fizică a macromoleculilor”, autor prof. dr. Minodora Leca, ediția a II-a, 1998 și conține 89 probleme rezolvate și 174 probleme propuse. Autorii au dorit ca, prin varietatea și numărul exemplilor prezentate, studenții Facultății de Chimie care audiază cursul de “Chimia fizică a macromoleculilor”, dar nu numai, să beneficieze de un mijloc util, care să le releve în mod direct felul cum noțiuni, mărimi, relații, legi, în aparență pur teoretice, capătă concretețe. Majoritatea covârșitoare a problemelor sunt construite pe cazuri absolut reale, în dorința ca rezultatele obținute să fie cât mai edificatoare. Autorii au vrut, de asemenea, să aducă laolaltă exemple cu grad de dificultate diferit, pentru cele mai dificile aplicații prezentându-se rezolvările în detaliu.

Având în vedere că actuala culegere de probleme se adresează în special anilor III (Chimie, Radiochimie, Chimie-franceză, Chimie-engleză) și IV (Chimie-Fizică) ai Facultății de Chimie, nu puteau fi abordate și alte aspecte, cel puțin tot atât de importante, ale chimiei fizice a macromoleculilor.

Autorii își exprimă totodată speranța că lucrarea poate fi utilă, de asemenea, cercetătorilor și specialiștilor care lucrează în domeniu și mulțumesc, încă de pe acum, tuturor aceluia care, prin sugestiile lor, vor contribui la îmbunătățirea formei de prezentare și a substanței acestui material.

CUPRINS

1. MASE MOLECULARE MEDII. DISTRIBUȚIA MASELOR MOLECULARE	7
1.1. Mase moleculare medii	7
1.2. Distribuția maselor moleculare în polimeri	9
1.3. Probleme rezolvate	10
1.4. Probleme propuse	15
2. SINTEZA COMPUȘILOR MACROMOLECULARI	21
2.1. Polimerizarea	21
2.1.1. Polimerizarea radicalică	22
2.1.2. Polimerizarea ionică	25
2.1.2.1. Polimerizarea cationică	26
2.1.2.2. Polimerizarea anionică	27
2.1.3. Energetica polimerizării radicalice și ionice	28
2.2. Copolimerizarea	29
2.3. Policondensarea	32
2.3.1. Cinetica policondensării monomerilor difuncționali	33
2.3.2. Distribuția maselor moleculare în polimerii liniari	34
2.3.3. Aspecte importante ale polimerizării monomerilor difuncționali	35
2.3.4. Policondensarea sistemelor polifuncționale	37
2.4. Probleme rezolvate	38
2.5. Probleme propuse	83
3. MICROSTRUCTURA ȘI FLEXIBILITATEA LANȚURILOR MACROMOLECULARE	97
3.1. Particularitățile structurale ale polimerilor	97
3.2. Conformația statistică a lanțurilor macromoleculare individuale	97
3.3. Probleme rezolvate	100
3.4. Probleme propuse	106
4. SOLUȚII DE POLIMERI	109
4.1. Teoria Flory-Huggins pentru soluții de polimeri	110
4.2. Soluții diluate de polimeri	112
4.3. Metode de studiu al soluțiilor de polimeri	115
4.3.1. Echilibre de fază în solvenți slabi	115
4.3.2. Proprietăți coligative	117
4.4. Prevederea solubilității polimerilor	120

4.5. Probleme rezolvate	126
4.6. Probleme propuse	159
5. STĂRI FIZICE ȘI DE FAZĂ ALE POLIMERILOR	169
5.1. Tranziții de stări fizice și de faze în polimeri	170
5.2. Factori care influențează temperatura de vitrifiere	171
5.3. Probleme rezolvate	173
5.4. Probleme propuse	181
6. REOLOGIA POLIMERILOR. MODELE REOLOGICE	185
6.1. Modele reologice simple	185
6.2. Modele reologice compuse	186
6.3. Probleme rezolvate	190
6.4. Probleme propuse	198
BIBLIOGRAFIE	201

1. MASE MOLECULARE MEDII. DISTRIBUȚIA MASELOR MOLECULARE

Marea majoritate a polimerilor, în special cei sintetici, nu sunt substanțe unitare în sens clasic, adică nu au molecule de dimensiuni identice, ci sunt un amestec de macromolecule ale căror mase variază în limite destul de largi, depinzând de sistemul de inițiere și de procedeul de polimerizare. Această caracteristică se numește **polimolecularitate** sau **polidispersie**.

1.1. Mase moleculare medii

Creșterea lanțului macromolecular având caracter întâmplător, masa ce caracterizează polimerii reprezintă întotdeauna o mărime medie statistică. În funcție de metoda folosită pentru determinare - de natura proprietății studiate - ponderea fracțiunilor moleculelor cu mase diferite se manifestă în mod specific și se obțin valori diferite. Pot fi definite următoarele mase medii statistice ale polimerilor: numerică, \bar{M}_n ; gravimetrică, \bar{M}_g ; de ordinul z , \bar{M}_z ; vâscozimetrică, \bar{M}_v .

Masa medie numerică, \bar{M}_n , este, prin definiție, raportul dintre masa probei de polimer și numărul total de molecule din probă și este dată de relația:

$$\bar{M}_n = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i} = \sum x_i M_i \quad (1.1)$$

în care N_i reprezintă numărul de molecule cu masa moleculară M_i (de specia i) sau a căror fracție numerică, x_i , este egală cu $N_i / \sum N_i$.

Masele medii numerice se obțin din proprietățile coligative ale soluțiilor (determinate de numărul de molecule din sistem, exprimat prin concentrația molară): ebulioscopie, crioscopie, presiune osmotică, presiune de vapori sau dozare fizico-chimică a grupelor terminale în cazul polimerilor de condensare cu grupe funcționale terminale ce pot fi dozate.

Masa medie gravimetrică, \bar{M}_g , este, prin analogie cu \bar{M}_n , suma produselor dintre fracțiile gravimetrice ale moleculelor de toate speciile și masele moleculare respective:

$$\bar{M}_g = \sum w_i M_i = \frac{\sum N_i M_i^2}{\sum N_i M_i} \quad (1.2)$$

unde fracția gravimetrică, w_i , a moleculelor de specia i este $\frac{W_i}{\sum W_i} = \frac{N_i M_i}{\sum N_i M_i}$,

unde W_i reprezintă masa fracției i . \bar{M}_g se obține din proprietăți la care fiecare fracțiune contribuie atât cu concentrația, cât și cu mărimea moleculei: difuzia luminii, echilibrul sedimentare-difuzie, viteza de sedimentare în câmp ultracentrifugal, cromatografia de pătrundere în gel.

Spre deosebire de \bar{M}_n , care este foarte sensibilă la prezența impurităților cu masă molară mică, \bar{M}_g este sensibilă la prezența fracțiunilor cu masă mare.

Masa medie de orice ordin z , \bar{M}_z , este dată de relația:

$$\bar{M}_z = \frac{\sum N_i M_i^z}{\sum N_i M_i^{z-1}} \quad (1.3)$$

În practică $z = 3$, deoarece nu există proprietăți din care să se poată determina mase de ordin superior. \bar{M}_z se obține din date de ultracentrifugare, difuzia luminii, cromatografie de pătrundere în gel.

Masa medie vâscozimerică, \bar{M}_v , este definită de relația:

$$\bar{M}_v = \left(\frac{\sum N_i M_i^{1+a}}{\sum N_i M_i} \right)^{1/a} \quad (1.4)$$

unde a este exponentul masei din relația Mark-Howink-Sakurada, care leagă vâscozitatea intrinsecă de masa molară:

$$[\eta] = K \cdot \bar{M}_v^a \quad (1.5)$$

cu valori cuprinse între 0,5 și 0,8.

Pentru orice polimer polidispers, valorile maselor medii cresc în ordinea:

$$\bar{M}_n < \bar{M}_v < \bar{M}_g < \bar{M}_z \quad (1.6)$$

\bar{M}_v și \bar{M}_g sunt foarte apropiate, diferența putând ajunge până la maximum 20%.

Raportul

$$u = \frac{\overline{M}_g}{\overline{M}_n} \quad (1.7)$$

care are totdeauna valori supraunitare pentru polimeri polidisperși, este o măsură a polidispersiei polymerului și se numește **grad de eterogenitate**, **indice de polidispersie** sau **coeficient de neuniformitate**. Pentru sisteme monodisperse, firește, $u = 1$. În cazul inițierii monoradicalice și admitând că terminarea are loc fie prin cuplare, fie prin disproporționare se poate arăta că distribuția polymerului este aceeași cu cea obținută la policondensare și se numește **distribuția cea mai probabilă**, când $u = 2$.

Relațiile de mai sus sunt valabile și pentru calculul maselor moleculare medii ale amestecurilor de polimeri polidisperși, acestea fiind mase moleculare aparente.

1.2. Distribuția maselor moleculare în polimeri

Masele medii sunt o caracteristică importantă a polimerilor, dar acestea nu indică distribuția sau repartiția maselor moleculare din proba de polymer în jurul valorilor medii sau lărgimea distribuției.

Distribuția sau **repartiția** maselor moleculare se reprezintă prin **curbele de distribuție a maselor moleculare**, care dau ponderea fracțiunilor de molecule cu o masă dată. Distribuția maselor se exprimă prin trei tipuri de curbe: histograme, integrale sau cumulative și diferențiale.

Histograma este curba care în care se reprezintă fracțiile numerice sau gravimetrice ale moleculelor de diferite specii în funcție de masele corespunzătoare. Forma sa este arătată în figura 1.1a, împreună cu poziția maselor medii față de maximum.

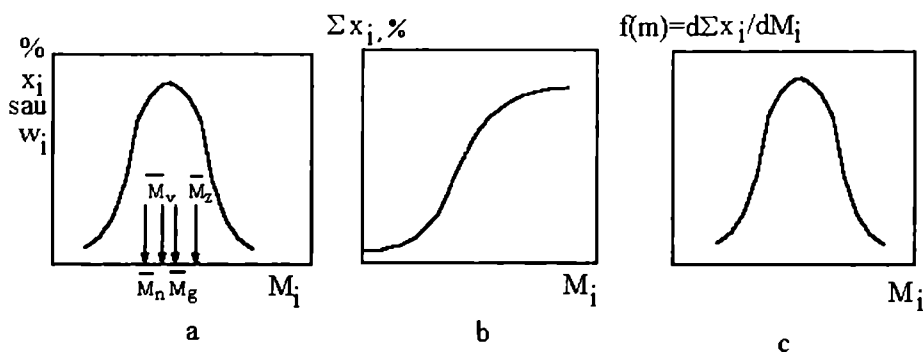


Figura 1.1. Curbele de distribuție a maselor în polimeri: a - histogramă, b - integrală; c - diferențială

Curba de distribuție integrală sau cumulativă, figura 1.1b, este acea curbă în care se reprezintă sumele fracțiilor cu masa mai mică decât o valoare dată în funcție de masele moleculare.

Curba de distribuție diferențială, obținută prin derivarea grafică a celei integrale (figura 1.1c), are drept caracteristici poziția maximului și lărgimea; maximul dă masa moleculară cea mai probabilă a polimerului.

Trasarea curbelor de distribuție implică separarea polimerului în porțiuni mai omogene din punct de vedere al maselor moleculare decât polimerul de la care s-a plecat, pe baza dependenței unor proprietăți de masa moleculară, proces numit **fracționare**.

1.3. Probleme rezolvate

1.3.1. Probele de polimeri A și B sunt poliizobutilene monodisperse, în timp ce proba C este o poliizobutilenă polidispersă. Proba A are o masă moleculară de două ori mai mare decât proba B, iar \overline{M}_g pentru proba C este $1,8 \cdot 10^5$. Să se calculeze \overline{M}_n pentru polimerul C dacă pentru amestecul format din 30 g A, 40 g B și 30 g C măsurătorile de difuzie a luminii au condus la o masă moleculară de 94.000, în timp ce masa moleculară obținută din date de presiune osmotică a fost 50.000.

Rezolvare:

Cunoscând faptul că măsurătorile de difuzia luminii conduc la \overline{M}_g , pentru amestecul de polimeri se poate scrie, conform relației (1.2):

$$0,30 \overline{M}_{gA} + 0,40 \overline{M}_{gB} + 0,30 \overline{M}_{gC} = 94000$$

Cum polimerii A și B sunt monodisperși

$$\overline{M}_{nA} = \overline{M}_{gA} = M_A$$

$$\overline{M}_{nB} = \overline{M}_{gB} = M_B$$

De asemenea, se știe că $M_A = 2M_B$. Înlocuind,

$$0,60 \cdot M_B + 0,40 \cdot M_B + 0,30 \cdot 1,8 \cdot 10^5 = 94000$$

rezultă, $M_B = 40000$

Măsurătorile de presiune osmotică dau \overline{M}_n . Ținând seama de faptul de $W_i = N_i M_i$, relația (1.1) poate fi scrisă sub forma:

$$\overline{M}_n = \frac{\sum W_i}{\sum \frac{W_i}{N_i}} = \frac{1}{\sum \frac{w_i}{M_i}} \quad (\text{P.1.1})$$

și înlocuind, rezultă:

$$\frac{100}{\frac{30}{M_A} + \frac{40}{M_B} + \frac{30}{(\overline{M}_n)_C}} = 50000$$

$$\frac{30}{2M_B} + \frac{40}{M_B} + \frac{30}{\overline{M}_{nC}} = \frac{1}{500}, \text{ de unde } \overline{M}_{nC} = 48000$$

1.3.2. O probă de poli(clorură de vinil) prezintă următoarea distribuție a maselor moleculare:

w_i	0,04	0,23	0,31	0,25	0,13	0,04
$M_i \cdot 10^{-3}$, g/mol	7	11	16	23	31	39

a) Să se calculeze \overline{M}_n , \overline{M}_g și \overline{M}_z .

b) Câte molecule sunt într-un gram de polimer?

Rezolvare:

a) Din relația (P.1.1), $\overline{M}_n = \frac{1}{6,21 \cdot 10^{-5}} = 16100$

$$\overline{M}_g = \sum w_i M_i = 19110$$

$$\overline{M}_z = \frac{\sum N_i M_i^3}{\sum N_i M_i^2} = \frac{\sum w_i M_i^2}{\sum w_i M_i} = \frac{4,27 \cdot 10^8}{19110} = 22344$$

b) Numărul de molecule per gram de polimer este $\frac{N_A}{\overline{M}_n} = N_A \sum \frac{w_i}{M_i} = 6,21 \cdot 10^{-5} \cdot 6,02 \cdot 10^{23} = 3,74 \cdot 10^{19}$ molec/g.

1.3.3. Pentru titrarea unei probe (3g) de polibutadienă cu grupe terminale carboxilice sunt necesari 20 ml soluție KOH 0,1 N. Să se calculeze \overline{M}_n a polimerului.

Rezolvare:

Dacă polimerul are la ambele capete grupe carboxil, pentru fiecare mol de polimer se consumă 2 moli de hidroxid. Adică, numărul de moli de polimer din probă este egal cu numărul de moli de hidroxid utilizați, n , împărțit la funcționalitatea polimerului, f . În aceste condiții,

$$\overline{M}_n = \frac{W \cdot f}{n} \quad (\text{P.1.2})$$

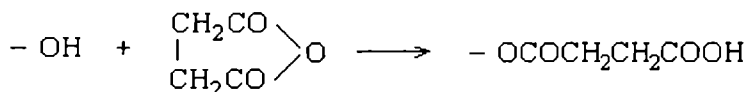
În 20 ml soluție 0,1 N sunt $20 \cdot \frac{56}{1000} = 0,112 \text{ g KOH}$, adică 0,002 moli.

Înlocuind în relația de mai sus, se obține: $\bar{M}_n = \frac{3 \cdot 2}{0,002} = 3000 \text{ g/mol}$.

1.3.4. O probă (2g) de prepolimer polieter polioli ($\bar{M}_n = 2048$) dizolvată într-un solvent clorurat a fost tratată cu exces de anhidridă succinică pentru a transforma toate grupele hidroxil din polioli în grupe carboxil prin formarea monoesterilor succinici. O probă (1g) din acest polimer tratat, recuperată din soluție prin precipitare (în exces de etanol), necesită 12,8 ml de soluție 0,1 N KOH pentru titrarea grupelor carboxilice. Să se determine funcționalitatea polioliului.

Rezolvare:

Pentru fiecare grupă hidroxil este necesară o moleculă de anhidridă succinică:



Grupele carboxil dintr-un gram de polimer tratat (PT) sunt $n = 12,8 \cdot 0,1 \cdot 10^{-3} = 1,28 \cdot 10^{-3}$ moli.

Masa moleculară a polimerului tratat este:

$$\bar{M}_{nPT} = \bar{M}_n + f \cdot M_{AS} \quad (\text{P.1.3})$$

unde M_{AS} – reprezintă masa moleculară a anhidridei succinice (100 g), f numărul de grupe hidroxil din polioli, care este egal cu numărul de grupe carboxil din polimerul tratat. Dar, conform relației (P.1.2), cunoscând numărul de moli de grupe funcționale titrate,

$$\bar{M}_{nPT} = \frac{1 \cdot f}{1,28 \cdot 10^{-3}} \quad (\text{P.1.4})$$

Egalând (P.1.3) cu (P.1.4), se poate calcula funcționalitatea polioliului:

$$f \left(\frac{1}{1,28 \cdot 10^{-3}} - 100 \right) = 2048$$

De unde, $f = 3$.

1.3.5. Timpii relativi de curgere (t/t_0) pentru soluțiile de diferite concentrații (c_2) de poli(metacrilat de metil) în cloroform sunt dați în tabelul de mai jos:

$c_2, \text{g/dl}$	t/t_0
0,20	1,290
0,40	1,630
0,60	2,026

a) Să se determine vâscozitatea intrinsecă, $[\eta]$, din reprezentarea grafică η_{sp}/c_2 și η_{inh} în funcție de c_2 .
b) Să se calculeze \overline{M}_n pentru acest polimer, știind că vâscozitatea intrinsecă depinde de masa moleculară după o relație de forma: $[\eta] = 3,4 \cdot 10^{-5} \cdot \overline{M}_v^{0,8}$ (dl/g).

Rezolvare:

a) Pentru soluții diluate, vâscozitatea relativă este egală cu raportul timpilor de curgere. Se calculează, apoi, vâscozitatea specifică, utilizând relația:

$$\eta_{sp} = \eta_{rel} - 1 \quad (\text{P.1.5})$$

Se reprezintă grafic η_{sp}/c_2 și vâscozitatea inerentă în funcție de c_2 , știind că aceasta din urmă este definită de relația:

$$\eta_{inh} = \frac{\ln \eta_{rel}}{c_2} \quad (\text{P.1.6})$$

Se obțin dreptele din figura de mai jos, care, extrapolate la concentrație zero, conduc la vâscozitatea intrinsecă. Din datele de liniarizare, $[\eta] = 1,32 \text{ dl/g}$.

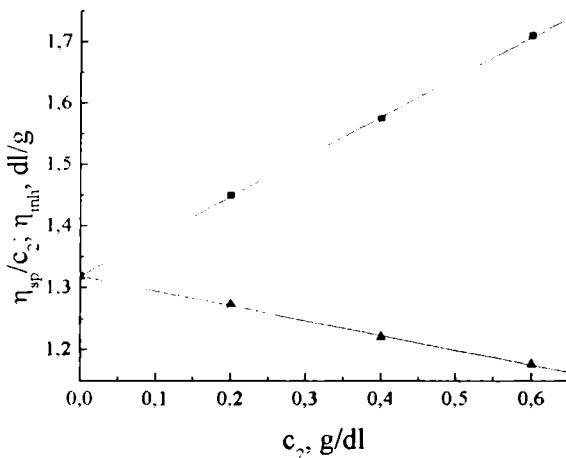


Figura 1.2. Reprezentarea grafică a datelor experimentale din problema 1.3.5 :
■ - vâscozitatea redusă, ▲ - vâscozitatea inerentă

b) Utilizând relația dată de problemă pentru dependența vâscozității intrinseci de masa moleculară medie vâscozimerică, rezultă:

$$\bar{M}_v = \left(\frac{1,32}{3,4 \cdot 10^{-5}} \right)^{1,25} = 545000.$$

1.3.6. Să se arate că la diluție infinită vâscozitatea intrinsecă și cea inerentă sunt egale.

Rezolvare:

Introducând în relația (P.1.6) vâscozitatea relativă din ecuația (P.1.5), se obține:

$$\eta_{inh} = \frac{\ln(\eta_{sp} + 1)}{c_2} \quad (\text{P.1.7})$$

Dacă soluțiile sunt foarte diluate, se poate considera că η_{sp} tinde la zero, iar $\ln(\eta_{sp} + 1)$ admite următoarea dezvoltare în serie:

$$\ln(\eta_{sp} + 1) = \frac{\eta_{sp}}{1} - \frac{\eta_{sp}^2}{2} + \frac{\eta_{sp}^3}{3} - \dots$$

Reținând doar primul termen al dezvoltării, ecuația (P.1.7) devine:

$$\eta_{inh} = \frac{\eta_{sp}}{c_2} \quad (\text{P.1.8})$$

La diluție infinită, $\eta_{sp}/c_2 = [\eta]$ și, atunci, din relația (P.1.8), rezultă egalitatea celor două mărimi: $\eta_{inh} = [\eta]$.

1.3.7. 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 .

Rezolvare:

Gradul de polimerizare reprezintă numărul de unități monomere care alcătuiesc o macromoleculă. Astfel, pentru macromoleculele speciei i , având masa moleculară M_i , gradul de polimerizare, P_i , este:

$$P_i = \frac{M_i}{M_{um}} \quad (\text{P.1.9})$$

unde cu M_{um} s-a notat masa unității monomere. Prin analogie,

$$\bar{P}_n = \frac{\bar{M}_n}{M_{um}} \quad (\text{P.1.10})$$

Introducând expresia lui \bar{M}_n în relația (P.1.10), se obține:

$$\bar{P}_n = \frac{\sum N_i M_i}{M_{um} \sum N_i} = \frac{\sum N_i P_i}{\sum N_i} \quad (\text{P.1.11})$$

observându-se o analogie de formă cu (1.1). În mod asemănător, pentru \bar{P}_g se poate scrie relația:

$$\bar{P}_g = \frac{\bar{M}_g}{M_{um}} = \frac{\sum N_i P_i^2}{\sum N_i P_i} \quad (\text{P.1.12})$$

Astfel, toate relațiile de calcul pentru masele moleculare medii sunt valabile pentru gradele de polimerizare medii, dacă se înlocuiește masa moleculară a speciei i cu gradul de polimerizare al moleculelor respective.

1.4. Probleme propuse

1.4.1. O rețea polimerică în formă de sferă are diametrul de 1 cm și densitatea de 1 g/cm³. Să se calculeze masa molară a polimerului presupunând că proba conține o singură moleculă. ($N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$ molecule/mol)

Răspuns: $3,15 \cdot 10^{23}$ g/mol

1.4.2. Dacă o probă de polimer conține numere egale de moli din specii având gradele de polimerizare $P = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9$ și 10, care sunt gradele de polimerizare mediu numeric și gravimetric?

Răspuns: $\bar{P}_n = 5,5$; $\bar{P}_g = 7$

1.4.3. Trei probe de polietilenă, A, B și C, sunt amestecate pentru a se obține o masă moleculară medie gravimetrică de 210000 și un coeficient de

Lotul	\bar{M}_g	u
A	500000	2,5
B	250000	2,0
C	120000	2,5

neuniformitate de 3,5. Ce cantitate din fiecare probă de polietilenă este necesară pentru 100000 kg amestec? Probele A, B și C

prezintă caracteristicile din tabel.

Răspuns: 21780 kg polietilenă tip A, 5640 kg tip B și 72580 kg tip C.

1.4.4. Un gram de polimer A ($\bar{P}_n = 1000$, $\bar{P}_g = 2000$) se amestecă cu 2 g polimer B ($\bar{P}_n = 2000$, $\bar{P}_g = 5000$). Să se calculeze gradul de polimerizare al amestecului obținut din măsurarea presiunilor osmotice la diferite concentrații.

Răspuns: $\bar{P}_n = 1500$.

1.4.5. Un polimer având $\bar{M}_n = 430000$ și $\bar{M}_g = 1000000$ este contaminat cu 3% (procente de masă) impuritate cu masa moleculară 30000. Care vor fi, după contaminare, masele moleculare obținute din măsurători de difuzia luminii și presiune osmotică?

Răspuns: $\bar{M}_g = 9,7 \cdot 10^5$; $\bar{M}_n = 3 \cdot 10^5$.

1.4.6. Doi polimeri A și B prezintă cea mai probabilă distribuție a maselor moleculare ($u = 2$) și au grade de polimerizare mai mari decât 100. Indicele de polidispersie crește la 4 atunci când 200 g A se amestecă cu 100 g B. Care este raportul dintre gradele de polimerizare medii gravimetrice ale polimerilor A și B?

Răspuns: 0,158 sau 6,34.

1.4.7. La fracționarea prin precipitare a polimerului A, având cea mai probabilă distribuție a maselor moleculare ($u = 2$) și masa moleculară determinată din măsurători de presiune osmotică egală cu 150000, s-au obținut două fracții, B și C, cu mase moleculare, determinate din măsurători de difuzia luminii de 250000, respectiv 325000. Calculați cantitatea de fracție B obținută din 200 g de polimer A. Dacă ambele fracții B și C au același indice de polidispersie, care este valoarea acestuia?

Răspuns: $W_B = 66,7$ g; $u = 1,97$.

1.4.8. Un polimer P având masele moleculare medie numerică și gravimetrică egale cu 120000, respectiv 300000, a fost fracționat prin precipitare în două fracții A și B. Dacă A și B au masele moleculare medii numerice 90000 și, respectiv, 130000, care sunt fracțiile gravimetrice pentru A și B care se obțin din polimerul inițial? Dacă A și B au același coeficient de neuniformitate, care este valoarea sa?

Răspuns: $w_A = 0,19$; $w_B = 0,81$; $u = 2,45$

1.4.9. La fracționarea prin precipitare a 200 g polimer P având cea mai probabilă distribuție a maselor moleculare și o masă moleculară medie numerică $\overline{M}_n = 150000$ s-au obținut două fracții A și B, prima cântărind 68 g. Din măsurătorile de difuzia luminii pentru fracția A se obține o masă moleculară de 250000. Dacă valorile coeficienților de neuniformitate pentru A și B sunt identice, care este masa moleculară medie numerică a polimerului din fracția B?

Răspuns: $\overline{M}_{nB} = 165300$ g/mol.

1.4.10. O probă de 21,3 g poli(hexametilenadipamidă) (nylon-6,6) conține $2,5 \cdot 10^{-3}$ moli grupe carboxilice (dozate prin titrare cu bază și prin spectrometrie IR). Să se calculeze masa moleculară medie numerică a poliesterului.

Răspuns: 8520 g/mol.

1.4.11. 50 g poliester s-au separat în 5 fracții mai omogene din punct 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 afle \overline{M}_n , \overline{M}_g și u. b) Să se arate limitările acestei metode de determinare a maselor moleculare a polimerilor.

Răspuns: a) $\overline{M}_n = 4,5 \cdot 10^4$; $\overline{M}_g = 7,89 \cdot 10^6$; u = 175

1.4.12. Pentru analiza grupelor funcționale terminale, 0,8632 g polibutadienă cu ambele grupe terminale carboxilice s-au dizolvat într-un amestec de etanol/toluen, 1/3. Folosind fenolftaleina ca indicator, la titrare s-au consumat 5,2 ml soluție alcoolică 0,124 N de hidroxid de potasiu. Să se calculeze masa moleculară a polimerului.

Răspuns: 2677 g/mol.

1.4.13. Un poliester liniar a fost sintetizat dintr-un amestec de diacid și glicol, cu un raport între grupele carboxilice și cele hidroxilice mai mare decât unitatea. O probă din acest poliester (3,5 g) necesită pentru titrare 23 ml soluție N/50 hidroxid de potasiu pentru a modifica culoarea indicatorului (fenolftaleina). Masa moleculară a polimerului a fost determinată din măsurători de presiune osmotică și este 12000. Să se calculeze numărul mediu de grupe carboxil pe moleculă de polimer.

Răspuns: 1,6

1.4.14. Pentru a determina funcționalitatea unui poliester polioli cu $\overline{M}_n = 3000$, un gram de probă uscată a fost tratată cu bromură de bromacetil (BrCH_2COBr) în scopul de a transforma grupele hidroxil în grupe bromacetil. Analiza elementală arată că polimerul tratat conține 4,88% Br. Să se determine numărul mediu de grupe hidroxil conținute de o moleculă de polioli.

Răspuns: 2.

1.4.15. Un polioli necesar pentru prepararea de spume poliuretanică a fost sintetizat prin polimerizarea polipropilenoxidului, utilizând glicerina drept inițiator. O probă din acest polioli s-a tratat cu fenilizocianat, astfel încât grupele hidroxil au fost transformate în grupe uretanice, după care s-a analizat conținutul de azot. Polimerul tratat conține 1,523% azot. Să se calculeze masa moleculară și echivalentul-gram ale polioliului.

Răspuns: $\overline{M}_n = 2400 \text{ g/mol}$; $M_{\text{OHechiv}} = 800 \text{ g/mol OH}$.

1.4.16. O probă de poli(clorură de vinil), conținând ca lubrifiant 2% (procente de masă) stearat de calciu [$\text{Ca}(\text{OOC}(\text{CH}_2)_{16}\text{CH}_3)_2$], are $\overline{M}_n = 20000$. Care este \overline{M}_n a poli(clorurii de vinil)?

Răspuns: 57658

1.4.17. a) O soluție conține numere egale de molecule cu masele moleculare 50000, 100000, 200000 și 400000. Să se calculeze \overline{M}_n , \overline{M}_g și \overline{M}_z . b) Dacă soluția conține cantități (în grame) egale din cele patru specii, să se calculeze aceleași mărimi.

Răspuns: a) 187500, 283333, 344117; b) 106666, 187500, 283333.

1.4.18. O proteină conține 90% (procente de masă) fracție monodispersă cu masa moleculară 100000 și 10% fracție cu masa moleculară 200000. Să se calculeze \overline{M}_n și \overline{M}_g .

Răspuns: $\overline{M}_n = 1,05 \cdot 10^5$; $\overline{M}_g = 1,1 \cdot 10^5$

1.4.19. Să se calculeze \overline{M}_n , \overline{M}_g și \overline{M}_z pentru amestecul de specii monodisperse cu masele moleculare și fracțiile molare indicate în tabel.

x_i	0,125	0,600	0,275
$M_i, \text{ g/mol}$	350500	896300	6786800

Răspuns: $\overline{M}_n = 2477963$; $\overline{M}_g = 5312449$; $\overline{M}_z = 6563606$.

1.4.20. Dacă se amestecă mase egale din polimerul A ($\overline{M}_n = 35000$; $\overline{M}_g = 90000$) și B ($\overline{M}_n = 150000$; $\overline{M}_g = 300000$), să se calculeze \overline{M}_n și \overline{M}_g .

Răspuns: $\overline{M}_n = 56757$; $\overline{M}_g = 195000$

1.4.21. Dacă se amestecă mase egale de polimeri standard (monodisperși) cu masele moleculare 5000 și 50000, care este \overline{M}_z a amestecului?

Răspuns: 45909

1.4.22. Să se calculeze \overline{M}_n , \overline{M}_g , \overline{M}_z , $\overline{M}_g / \overline{M}_n$ și $\overline{M}_z / \overline{M}_g$ pentru amestecurile:

a) 1 mol component A cu masa moleculară 2000 și 1 mol component B cu masa moleculară 20000;

b) 10 mg component cu masa moleculară 100 și 10 g component cu masa moleculară 10000;

c) 1 g material cu masa moleculară 20000 și 1 mg component cu masa moleculară 1000000.

Răspuns: a) $\overline{M}_n = 11000$; $\overline{M}_g = 18364$; $\overline{M}_z = 19822$; $\overline{M}_g / \overline{M}_n = 1,67$;

$\overline{M}_z / \overline{M}_g = 1,08$; b) $\overline{M}_n = 9100$; $\overline{M}_g = 9990$; $\overline{M}_z = 9999,9$;

$\overline{M}_g / \overline{M}_n = 1,1$; $\overline{M}_z / \overline{M}_g = 1,001$; c) $\overline{M}_n = 20019,6$; $\overline{M}_g = 20979$;

$\overline{M}_z = 66667$; $\overline{M}_g / \overline{M}_n = 1,05$; $\overline{M}_z / \overline{M}_g = 3,18$.

1.4.23. Utilizând datele din tabelul de mai jos, obținute la fracționarea unui poliester preparat din acid sebacic și 1,6-hexandiol, să se calculeze \overline{M}_n , \overline{M}_g , și \overline{M}_z , considerând fracțiile monodisperse.

W_i, g	1,15	0,73	0,42	0,35	0,51	0,34	1,78	0,10	0,94
$M_i \cdot 10^{-4}$ g/mol	1,25	2,05	2,40	3,20	3,90	4,50	6,35	8,10	9,40

Răspuns: $\overline{M}_n = 2,93 \cdot 10^4$; $\overline{M}_g = 4,68 \cdot 10^4$; $\overline{M}_z = 6,34 \cdot 10^4$

1.4.24. La fracționarea unei probe de polistiren s-au obținut rezultatele: masele fracțiilor, W_i (g) – 0,20; 0,38; 0,48; 0,36; 0,22; 0,16; 0,12 și 0,08 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 calculeze \overline{M}_n , \overline{M}_g și u. (b) Să se reprezinte histograma și curbele de distribuție integrală și diferențială. (c) Ce semnificație are masa moleculară corespunzătoare maximului curbei diferențiale de

distribuție? Să se compare valoarea masei moleculare astfel obținute cu valorile maselor moleculare calculate la subpunctul (a).

Răspuns: (a) $\overline{M}_n = 3,2 \cdot 10^4$; $\overline{M}_g = 5,2 \cdot 10^4$; $u = 1,6$

1.4.25. Un polimer are următoarea distribuție a fracțiilor:

w_i	0,05	0,20	0,35	0,20	0,15	0,05
$M_i \cdot 10^{-5}$	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.

Răspuns: $\overline{M}_n = 2,87 \cdot 10^5$; $\overline{M}_g = 3,6 \cdot 10^5$; $u = 1,25$

1.4.26. Vâscozitatea intrinsecă a poli(metacrilatului de metil) în benzen la 25°C depinde de gradul de polimerizare conform datelor din tabelul de mai jos:

Gradul de polimerizare	$[\eta]$, dl/g
700	0,334
1450	0,638
2230	0,850
3940	1,254
4080	1,305
9800	2,510

Să se obțină valorile constantelor K și a din relația Mark-Houwink-Sakurada.

Răspuns: $K = 8,028 \cdot 10^{-5}$ dl/g; $a = 0,75$.

2. SINTEZA COMPUȘILOR MACROMOLECULARI

Compușii macromoleculari solubili au ca entitate structurală 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 **structurale**. Lanțul constituie scheletul moleculei și se numește **catenă principală**, iar grupele funcționale sau catenele legate de acesta - **grupe** sau **catene laterale** sau **secundare**. Moleculele mici care se combină sunt numite **monomeri** sau **meri**. Lungimea lanțului este caracterizată prin numărul mediu de unități care se repetă, numit **grad de polimerizare mediu numeric**.

Luând în considerare relația dintre compoziția polimerilor și monomerului sau monomerilor din care s-au sintetizat, reacțiile care conduc la obținerea acestora au fost clasificate de Carothers în două categorii: **polimerizări** sau **poliadiții** și **policondensări**.

2.1. Polimerizarea

Având în vedere mecanismul reacțiilor de obținere a polimerilor, polimerizarea poate fi definită ca reacția înlănțuită de unire a moleculelor de monomer cu formarea moleculelor de polimer. Aceasta implică existența a trei etape:

- **inițierea**, în cursul căreia se produce activarea unui număr mic de molecule de monomer, prin interacțiunea acestora cu specia activă (inițiator, catalizator);

- **propagarea**, etapă în care specia activă rezultată prin inițiere determină legarea prin reacții succesive, înlănțuite, a moleculelor de monomer, rezultatul fiind creșterea dimensiunilor speciilor active;

- **terminarea**, care cuprinde toate reacțiile care au ca efect pierderea caracterului activ al speciilor rezultate în etapa de propagare și cu formarea, în final, a moleculelor inactive de polimer.

La scurt timp de la începerea polimerizării, cele trei etape coexistă, cu excepția momentelor inițiale când acestea sunt succesive.

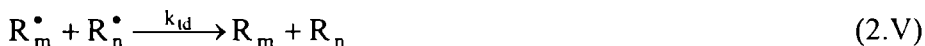
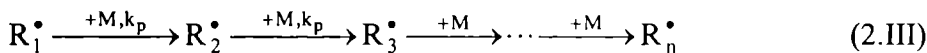
Această imagine simplificată a mecanismului înlănțuit de obținere a polimerilor este adecvată pentru polimerizarea monomerilor vinilici și a celor ciclici.

În funcție de caracterul speciei active formate în etapa de inițiere, se deosebesc: polimerizarea **radicalică**, polimerizarea **ionică (anionică** sau

cationică) și polimerizarea **coordinativă**. Deoarece aplicațiile abordate se referă doar la polimerizările radicalice și ionice, se va face, în cele ce urmează, o scurtă prezentare a mecanismului și cineticii acestora.

2.1.1. Polimerizarea radicalică

Polimerizarea radicalică definește ansamblul reacțiilor care conduc la formarea compușilor macromoleculari și care decurg prin intermediul radicalilor liberi. Schematic, cele trei etape ale polimerizării radicalice, particularizate pentru monomeri vinilici, sunt:



unde $R_1^\bullet, R_2^\bullet, \dots$ reprezintă speciile radicalice cu 1, 2, ... unități monomere.

Inițierea cuprinde reacția de adiție a speciei radicalice apărute prin descompunerea inițiatorului (2.I) la molecula de monomer, cu transmiterea caracterului radicalic la capătului opus al speciei active (2.II). **Propagarea** este reprezentată de reacțiile în lanțuite (2.III) de creștere a speciei radicalice obținute la inițiere, R_1^\bullet , prin adății succesive la moleculele de monomer prezent în sistem. **Terminarea**, produce dispariția caracterului radicalic, formându-se, fie prin cuplare (2.IV), fie prin disproporționare (2.V), fie prin ambele mecanisme, molecule de polimer inert sau mort.

Polimerizările radicalice prezintă o serie de caracteristici, cum ar fi:

- în sistem, în orice moment, se găsesc monomer, polimer și lanțuri în creștere, ultimele, într-o concentrație foarte mică;
- în absența reacțiilor secundare, creșterea conversiei produce mărirea numărului de molecule de polimer, însă masa moleculară rămâne aproape constantă, ceea ce arată că polimerizarea unei cantități de monomer se face într-un timp incomparabil mai mare decât durata formării fiecărui lanț;
- cantități mici de substanțe străine pot accelera (acceleratori), încetini (întârziatori) sau stopa (inhibitori) polimerizarea.

În reacțiile (2.I – 2.V), I reprezintă inițiatorul, iar R_i^\bullet reprezintă specia radicalică având i unități monomere, iar k_d, k_i, k_p, k_{tc} și k_{td} – constantele

cinetice ale reacțiilor prezentate mai sus. Întrucât radicalii au aceeași reactivitate indiferent de lungime, toate reacțiile de mai sus pot fi scrise fără indice pentru R^\bullet . Acesta este motivul pentru care în șirul de reacții (2.III) este folosită o singură constantă cinetică de propagare, k_p . Având în vedere că numai o parte din radicalii obținuți în reacția (2.I) sunt eficienți în reacția (2.II), se poate defini o mărime subunitară, f , numită factor de eficiență a inițierii:

$$f = \frac{v_i}{v_d} \quad (2.1)$$

unde v_i este viteza de inițiere (a reacției 2.II), iar v_d viteza de descompunere a inițiatorului (reacția 2.I). Mărimea f poate lua valori cuprinse între 0,3 și 0,8. Plecând de la aceste precizări necesare, se pot scrie următoarele ecuații cinetice:

$$v_d = 2k_d[I] \quad (2.2)$$

$$v_i = fv_d = 2fk_d[I] = k_i[I] \quad (2.3)$$

$$v_p = k_p[R^\bullet][M] \quad (2.4)$$

$$v_i = 2k_{tc}[R^\bullet]^2 + 2k_{td}[R^\bullet]^2 = 2k_t[R^\bullet]^2 \quad (2.5)$$

unde $k_i = 2fk_d$ și $k_t = k_{tc} + k_{td}$.

Abordarea cinetică a polimerizării radicalice se simplifică mult dacă se folosește condiția de staționaritate pentru concentrația speciilor radicalice, $[R^\bullet]$: $d[R^\bullet]/dt = 0$, ceea ce înseamnă că

$$v_i = v_t \quad (2.6)$$

sau

$$k_i[I] = 2k_t[R^\bullet]^2 \quad (2.7)$$

Experimental se constată că, pentru un număr mare de monomeri vinilici polimerizați prin mecanism radicalic, concentrația speciei active, $[R^\bullet]$, crește rapid în primele secunde ale procesului și atinge o valoare constantă pentru un interval de timp destul de mare. Iată de ce aproximarea stării staționare este nu doar utilă ci și concordantă cu experiența.

Combinând (2.7) și (2.4), se obține pentru v_p :

$$v_p = k_p \left(\frac{k_i}{2k_t} \right)^{1/2} [I]^{1/2} [M] \quad (2.8)$$

Dimensiunea speciilor macroradicalice, R^\bullet , din sistem este caracterizată de așa-numita **lungime medie a lanțului cinetic**, \bar{v} . Aceasta reprezintă numărul mediu de unități monomere din lanțul macroradicalic, identic cu numărul de molecule de monomer consumate în urma unui act primar de inițiere și este dată de relația:

$$\bar{v} = \frac{v_p}{v_i} = \frac{v_p}{v_t} \quad (2.9)$$

Dacă se combină relațiile (2.8) și (2.3), se obține:

$$\bar{v} = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{k_p}{k_t^{1/2}} \frac{[M]}{[I]^{1/2}} \quad (2.10)$$

În mod analog, mărimea macromoleculelor este dată de **gradul mediu numeric de polimerizare**, definit ca numărul mediu de unități monomere ce compun un lanț macromolecular. În absența reacțiilor de transfer de lanț, gradul de polimerizare mediu numeric se poate scrie:

$$(\bar{P}_n)_0 = 2\bar{v} \quad (2.11)$$

dacă terminarea se face doar prin cuplare,

$$(\bar{P}_n)_0 = \bar{v} \quad (2.12)$$

dacă terminarea se face numai prin disproporționare și

$$(\bar{P}_n)_0 = \frac{2\bar{v}}{1 + \lambda_d} \quad (2.13)$$

dacă la terminare coexistă cuplarea și disproporționarea. Mărimea λ_d reprezintă **fracția de radicali care se termină prin disproporționare**.

Dacă în sistem se produc reacții de transfer de lanț cinetic, atunci gradul mediu numeric de polimerizare, \bar{P}_n , este mai mic decât în absența transferului, $(\bar{P}_n)_0$.

O reacție este de **transfer de lanț** dacă are loc între specia radicalică și agentul de transfer de lanț:



unde AX este agentul de transfer de lanț, iar $k_{tr,AX}$ este constanta cinetică de terminare prin transfer la specia AX .

Dacă radicalul X^{\bullet} este suficient de reactiv, reacția (2.VI) este urmată de o reacție de **reinițiere** a unui nou lanț cinetic:



Specia radicalică poate da reacții de transfer de lanț la inițiator, monomer, solvent, polimer sau la un agent de transfer introdus special în sistem pentru reglarea (scădere) masei moleculare.

Ținând seama de tipurile de reacții de transfer de lanț care pot însoți polimerizarea radicalică, pentru \bar{P}_n se poate scrie următoarea relație:

$$\frac{1}{\bar{P}_n} = \frac{1}{(\bar{P}_n)_0} + C_M + C_S \frac{[S]}{[M]} + C_I \frac{[I]}{[M]} + C_{AX} \frac{[AX]}{[M]} \quad (2.14)$$

unde $C_{M,S,I,AX}$ sunt constantele de transfer de lanț la monomer, solvent, inițiator, respectiv agent de transfer și care sunt date de raportul dintre constanta cinetică de transfer de lanț ($k_{tr,M}$, $k_{tr,S}$, $k_{tr,I}$, $k_{tr,AX}$) și constanta cinetică de propagare (k_p).

Transferul de lanț, cu excepția celui la polimer care este însoțit de ramificarea polimerului, determină scăderea gradului mediu numeric de polimerizare. Astfel, în funcție de relațiile dintre constantele cinetice k_p , k_{tr} și k_{ri} , există transfer: **normal** (viteza de polimerizare nu se schimbă, \bar{P}_n scade), cu obținere de **telomeri** (viteza de polimerizare nu se modifică, \bar{P}_n scade mult), cu **întârzierea reinițierii** (viteza de polimerizare și \bar{P}_n scad) și **degradativ** (reducerea puternică a vitezei de propagare și a \bar{P}_n).

2.1.2. Polimerizarea ionică

Se numesc ionice polimerizările în care capătul speciei active din etapa de propagare este constituit din două părți mai mult sau mai puțin ionizate, între care intră succesiv câte o moleculă de monomer.

Dacă polimerizările radicalice sunt neselective, cele ionice se caracterizează printr-o selectivitate accentuată: monomerii vinilici cu substituenți atrăgători de electroni polimerizează prin mecanism anionic, iar cei cu substituenți respingători de electroni, prin mecanism cationic.

Polimerizările ionice prezintă o serie de alte caracteristici comune, care le diferențiază de polimerizările radicalice:

a) Inițierea este produsă de catalizatori, care nu se consumă în procesul de polimerizare și care își exercită influența pe toată durata desfășurării reacției. Un rol important în acest sens îl joacă solventul. În polimerizarea radicalică solventul poate fi cel mult agent de transfer de lanț, pe când în polimerizările ionice acesta determină o separare mai mult sau mai puțin accentuată a capătului speciei active într-o parte cationică și una anionică.

b) Energia de activare a inițierii este foarte scăzută. Este motivul pentru care polimerizările ionice au loc la temperaturi mici și foarte mici.

c) Terminarea este întotdeauna de ordinul întâi în raport cu concentrația speciei active, cuplarea sau recombinația fiind exclusă.

d) Datorită absenței transferului de lanț la polimer, rezultă macromolecule liniare, cu regularitate intramoleculară (legare cap-coadă a unităților monomere) și mase moleculare mari.

2.1.2.1. Polimerizarea cationică

Polimerizarea ionică în care centrul activ responsabil de producerea inițierii este de natură cationică poartă numele de polimerizare cationică.

Inițierea și controlul creșterii lanțului sunt realizate de partea cationică a complexului catalitic, fragmentul anionic având, însă, un rol extrem de important, determinat de tipul de legătură pe care îl stabilește cu specia activă.

În polimerizările cationice, catalizatorii utilizați sunt protonul și carbocationii. Protonul poate fi furnizat de un acid proteolitic tare (H_2SO_4 , HCl , HIO_4 , H_3PO_4 , $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$) sau de un complex catalitic rezultat dintr-un acid Lewis, numit și **inițiator** sau **catalizator**, și un compus cu caracter acid sau slab acid, numit **coinițiator** sau **cocatalizator** ($[\text{BF}_3\text{OH}]^+\text{H}^+$, $[\text{SnCl}_5]^+\text{H}^+$, $[\text{AlCl}_3\text{RO}]^+\text{H}^+$). Specia cationică, alta decât protonul, poate fi obținută dintr-un acid Lewis și un derivat halogenat, de obicei fluorurat, ca în cazul tetrafluorboratilor ($[\text{BF}_4]^+\text{R}^+$). Se poate, deci, schematiza obținerea complexului catalitic astfel:



unde C este inițiatorul sau catalizatorul, iar RH – coinițiatorul sau cocatalizatorul. K este constanta de formare a speciei active $(\text{CR})^+\text{H}^+$.

Inițierea polimerizării cationice constă în adăugarea cationului speciei active la monomer, cu formarea speciei active carbocationice.

Propagarea se produce prin inserarea moleculelor de monomer între carbocation și contraion.

Terminarea are o serie de particularități și poate avea loc cu sau fără terminarea lanțului cinetic:

- a) terminarea prin transfer de lanț la monomer, care este o cale foarte frecventă de întrerupere a creșterii lanțului;
- b) extragerea unui proton de către contraion și refacerea complexului catalitic;
- c) rearanjarea capătului speciei active prin formarea unei legături covalente între cele două părți (cationică și anionică) ale speciei active;
- d) transfer de lanț la solvent, impurități, agent de transfer, cu obținerea de specii inactive, incapabile de a produce reinițierea.

Terminarea lanțului cinetic are loc prin reacțiile (c) și (d); reacțiile (a) și (b) nu conduc la terminarea lanțului cinetic.

Cinetica polimerizării cationice depinde de particularitățile sistemului complex catalitic – monomer, precum și de etapa de inițiere, când determinantă de viteză poate fi adiția complexului catalitic la monomer sau formarea acestuia (reacția 2.VIII).

Majoritatea schemelor cinetice ale polimerizărilor cationice cuprind condiția de staționaritate aplicată concentrației speciei active. Dacă, însă, reacția de inițiere are loc cu viteză foarte mare, creșterea lanțurilor cinetice se produce foarte rapid, polimerizarea căpătând un curs nestaționar, chiar exploziv.

2.1.2.2. Polimerizarea anionică

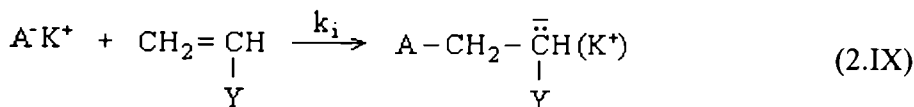
Polimerizarea anionică cuprinde totalitatea reacțiilor care implică adiția unui anion puternic bazic la molecula de monomer (**inițierea**), urmată de adiția speciilor anionice la alte molecule de monomer (**propagarea**).

Cei mai folosiți catalizatori în polimerizările anionice sunt: derivații metalelor alcaline și alcalino-pământoase mai electropozitive decât magneziul (alcoxi, amiduri, derivați alchilici), sistemele metale alcaline – hidrocarburi aromatice policiclice (Na-naftalină), precum și metalele alcaline, ca donori de electroni.

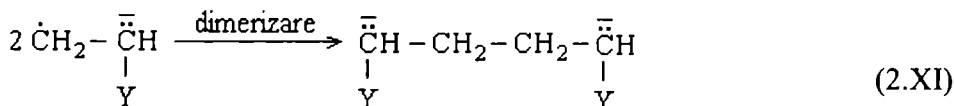
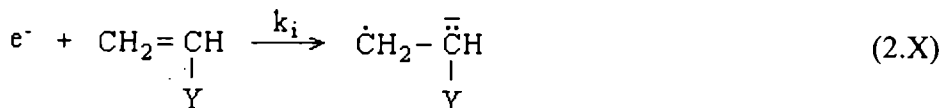
Cineticele polimerizărilor anionice sunt determinate de multitudinea particularităților care țin de diversitatea inițiatorilor (catalizatorilor), solvenților și monomerilor.

Există, totuși, două posibilități de creștere a speciei active în funcție de catalizatorul folosit:

- a) dacă inițierea se produce prin adiția directă a fragmentului anionic, A^- , al catalizatorului A^-K^+ , lanțul cinetic crește într-un singur sens:



b) dacă se folosește un catalizator donator de electroni (Na, naftil sodiu), inițierea conduce la un anion-radical, care dimerizează imediat, specia activă rezultată crescând în ambele sensuri:



O caracteristică importantă a polimerizărilor anionice o constituie obținerea așa-numiților polimeri vii. Aceștia sunt de fapt macrolanțuri cu unul sau două capete active pe lanț și care există în sistem atât timp cât nu este posibil transferul de lanț la monomer sau solvent. Inactivarea acestora se realizează adăugând apă, alcoolii sau hidracizi.

Toți catalizatorii polimerizărilor anionice sunt extrem de sensibili la umiditate (chiar în urme) și la oxigen, fiind practic inactivați. Din această cauză, acest tip de polimerizări poate avea loc numai în condiții de umiditate zero și atmosferă de gaz inert.

2.1.3. Energetica polimerizărilor radicalice și ionice

Pentru ca o reacție chimică să fie posibilă termodinamic, trebuie ca variația energiei libere Gibbs care însoțește transformarea chimică să fie negativă. Dacă referirea se face la polimerizare, se poate scrie:

$$\Delta G_p = \Delta H_p - T\Delta S_p < 0 \quad (2.15)$$

Pentru monomerii vinilici, în imensa lor majoritate, componenta entalpică este favorabilă polimerizării ($\Delta H_p < 0$) și este mult mai mare în valoare absolută decât contribuția termenului entropic ($-T\Delta S_p > 0$), nefavorabil reacției.

Când temperatura crește și importanța termenului entropic devine comparabilă cu cea a termenului entalpic, se realizează un echilibru propagare-depropagare pentru speciile active. Astfel, la o anumită temperatură, numită temperatură de plafonare, T_p , vitezele celor două transformări (propagare-depropagare) devin egale și

$$\Delta H_p = T_p \Delta S_p \quad (2.16)$$

sau

$$T_p = \frac{\Delta H_p}{\Delta S_p} \quad (2.17)$$

La temperaturi mai mari decât T_p , speciile active suferă depolimerizarea sau depropagarea, în detrimentul creșterii lor.

Energia de activare a polimerizării, ca măsură a ușurinței cu care are loc acest proces, este mult mai mare la polimerizarea radicalică decât la cea ionică. Altfel spus, polimerizările ionice se produc la temperaturi mult mai mici decât cele radicalice, iar influența temperaturii asupra vitezei de reacție poate fi evaluată pornind de la o ecuație de tip Arrhenius:

$$k = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (2.18)$$

unde k este constanta cinetică a reacției, A – un factor preexponențial (de frecvență a ciocnirilor eficace), iar E – energia de activare molară. Considerând relația (2.8) pentru viteza de propagare, egală cu cea de polimerizare, se obține următoarea expresie pentru energia de activare molară totală, E_T , în cazul polimerizării radicalice:

$$E_T = E_p + \frac{E_d}{2} - \frac{E_t}{2} \quad (2.19)$$

Pentru polimerizarea ionică, E_T diferă de cea dată de relația (2.19), în funcție de cinetica pe care o urmează reacțiile. Astfel, pentru polimerizarea cationică, de exemplu, în ipoteza în care formarea complexului catalitic este reacția determinantă de viteză (2.VIII), se obține:

$$E_T = E_i + E_p - E_t \quad (2.20)$$

În relațiile (2.19) și (2.20), indicii i , d , p , t se referă la inițiere, descompunere, propagare și terminare.

2.2. Copolimerizarea

Polimerizarea concomitentă a doi sau mai mulți monomeri poartă numele de **copolimerizare**. După numărul tipurilor de monomeri din substrat (amestecul de monomeri) se deosebesc: **copolimerizări binare** (două tipuri),

copolimerizări ternare sau terpolimerizări (trei tipuri) și **copolimerizări multicomponente**.

În cele ce urmează se va face o trecere sintetică în revistă a copolimerizărilor binare.

Mecanismul de copolimerizare poate fi radicalic, ionic sau coordinativ. Dacă între copolimerizare și homopolimerizare există o asemănare în ceea ce privește cinetica inițierii și terminării, propagarea este etapa care diferențiază net cele două procese. Astfel, în cazul copolimerizării pot fi considerate patru tipuri principale de reacții de propagare:



Ținând seama de faptul că polymerul format (copolimerul) are compoziția determinată de vitezele cu care se consumă cei doi comonomeri, $-d[M_1]/dt$ și $-d[M_2]/dt$, se obține o relație care dă dependența compoziției copolimerului de cea a substratului și de constantele cinetice ale reacțiilor (2.XII – 2.XV):

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{1 + r_1 \frac{[M_1]}{[M_2]}}{1 + r_2 \frac{[M_2]}{[M_1]}} \quad (2.21)$$

unde $r_1 = k_{11}/k_{12}$ și $r_2 = k_{22}/k_{21}$ se numesc **rapoarte de reactivitate** sau **constante de copolimerizare**. O relație echivalentă cu (2.21) se poate scrie dacă se consideră fracțiile molare, f_1 și f_2 , ale comonomerilor în substrat și fracțiile molare ale aceluiași componente în copolimer, F_1 și F_2 :

$$F_1 = 1 - F_2 = \frac{r_1 f_1^2 + f_1 f_2}{r_1 f_1^2 + 2f_1 f_2 + r_2 f_2^2} \quad (2.22)$$

Relațiile (2.21) și (2.22) reprezintă **ecuația de compoziție a copolimerilor binari**.

Este important de reținut că ecuația de compoziție este veridică pentru grade de avansare a reacției mici, de maximum 5%. Excepție face

copolimerizarea riguros alternantă, când ecuația este valabilă pe întreg domeniul de conversie.

În funcție de valorile produsului $r_1 r_2$, este acceptată următoarea clasificare a copolimerizărilor:

1. $r_1 r_2 = 1$ - **copolimerizare ideală**.

Dacă $r_1 = r_2 = 1$, ecuațiile (2.21) și (2.22) conduc la:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1]}{[M_2]} \quad (2.23)$$

$$F_1 = f_1 \text{ sau } F_2 = f_2 \quad (2.24)$$

Un asemenea caz particular de copolimerizare se numește **copolimerizare azeotropă** (compoziția copolimerului este identică cu a substratului).

Dacă $r_1 \neq r_2$, (2.21) și (2.22) devin:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = r_1 \frac{[M_1]}{[M_2]} = \frac{1}{r_2} \frac{[M_1]}{[M_2]} \quad (2.25)$$

$$F_1 = \frac{r_1 f_1}{r_1 f_1 + f_2} \quad (2.26)$$

Când $r_1 > r_2$ se obține un copolimer mai bogat în unități monomere M_1 , iar când $r_1 = r_2 = 1$ rezultă un copolimer întâmplător sau statistic.

2. $r_1 r_2 = 0$ - **copolimerizare alternantă**. Când $r_1 = r_2 = 0$, copolimerizarea este riguros alternantă, din (2.21) și (2.22) rezultând:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = 1 \text{ sau } F_1 = F_2 = 0,5 \quad (2.27)$$

Dacă $r_1 \neq 0$ și $r_2 = 0$, M_2 intră în copolimer într-un procent de maximum 50%, chiar dacă acest comonomer este în exces.

3. $0 < r_1 r_2 < 1$ - **copolimerizare generală**. Dacă pentru o asemenea copolimerizare dependența $F_1 = f(f_1)$ intersectează diagonala pătratului cu laturile $F_1 = 1$ și $f_1 = 1$, se atinge condiția de azeotropie, când $F_1 = f_1$ sau $d[M_1]/d[M_2] = [M_1]/[M_2]$. În consecință, ecuațiile generale (2.21) și (2.22) capătă forma:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1]}{[M_2]} = \frac{r_2 - 1}{r_1 - 1} \quad (2.28)$$

$$F_1 = \frac{1 - r_1}{2 - r_1 - r_2} \quad (2.29)$$

4. **Copolimerizarea bloc** are loc atunci când $r_1 > 1$ și $r_2 > 1$. Dacă $r_1 \gg 1$ și $r_2 \gg 1$, în sistem se produc homopolimerizările simultane și independente ale celor doi comonomeri.

În general, copolimerii combină caracteristicile homopolimerilor corespunzători, permițând obținerea unor copolimeri cu proprietăți presatbilite, cu toate că reactivitatea speciilor M_1, M_2, M_1^*, M_2^* diferă substanțial de ceea ce se constată la homopolimerizare.

2.3. Policondensarea

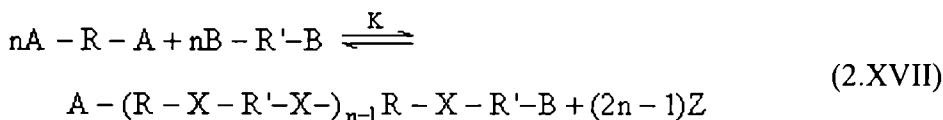
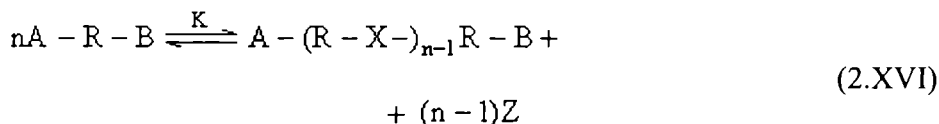
Deși există un set de criterii pe baza cărora se poate discerne între polimerii de condensare și cei de adiție, se va defini în continuare policondensarea ca fiind procesul de formare a polimerilor prin reacții de condensare simple, care se produc între grupele funcționale ale monomerilor di- sau/și polifuncționali.

Policondensările cele mai frecvente sunt acelea care au loc cu eliminare de produși micromoleculari și care decurg prin mecanism în trepte.

O serie de caracteristici cinetice diferențiază policondensările de polimerizările înlănțuite, cum ar fi: dependența \bar{P}_n de conversie, a vitezei de reacție de conversie, a concentrației de timpul de reacție etc.

Depinzând de funcționalitatea monomerilor (numărul de grupe funcționale dintr-o moleculă de monomer), **polimerii de condensare** pot avea structură **liniară** (monomeri difuncționali) sau **ramificată/tridimensională** (funcționalitatea medie a sistemului mai mare decât doi).

Exemplificând obținerea polimerilor de condensare liniari, care conțin grupele funcționale $-A$ și $-B$, se pot scrie următoarele două reacții:



unde Z simbolizează molecula de produs micromolecular eliminat, iar X - grupa funcțională nou formată.

Reacția (2.XVI) reprezintă **homopolicondensarea** unui monomer **heterofuncțional**, iar reacția (2.XVII) ilustrează **heteropolicondensarea** a doi monomeri **homofuncționali**.

2.3.1. Cinetica policondensării monomerilor difuncționali

Pentru o reacție de policondensare



viteza de reacție se poate scrie:

$$-\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[B]}{dt} = k[A][B] \quad (2.30)$$

unde k este constanta cinetică a condensării grupelor -A și -B, diferită de K (constantă de formare a grupei funcționale X sau constantă de echilibru a reacției).

Studiul cinetic al policondensărilor liniare este mult simplificat, iar (2.XVIII) și (2.30) sunt relații generale corecte, dacă se pleacă de la principiul independenței reactivității grupelor funcționale de dimensiunea moleculei.

Dacă reacția (2.XVIII) este necatalizată, sau catalizată de catalizatori externi, relația (2.30) conduce pentru un amestec stoechiometric la expresia:

$$\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} = kt \quad (2.31)$$

Dacă (2.XVIII) este autocatalizată (grupa A fiind catalizatorul) și amestecul inițial este echimolecular, atunci (2.30) dă:

$$\frac{1}{2[A]^2} - \frac{1}{2[A]_0^2} = kt \quad (2.32)$$

Știind că

$$[A] = [A]_0 - [A]_0 p = [A]_0 (1 - p) \quad (2.33)$$

unde $[A]_0$ este concentrația inițială de grupe A și p - gradul de avansare a reacției (gradul de transformare a grupelor funcționale), (2.31) și (2.32) devin:

$$\frac{1}{1-p} - 1 = [A]_0 kt \quad (2.34)$$

$$\frac{1}{(1-p)^2} - 1 = 2[A]_0^2 kt \quad (2.35)$$

Deoarece gradul mediu numeric de policondensare se poate scrie

$$\bar{P}_n = \frac{N_0}{N} = \frac{[A]_0}{[A]} = \frac{1}{1-p} \quad (2.36)$$

unde N_0 este numărul inițial de molecule de monomer, iar N – numărul de molecule din sistem la un moment dat, ecuațiile (2.34) și (2.35) căpătă forma:

$$\bar{P}_n - 1 = [A]_0 kt \quad (2.37)$$

$$\bar{P}_n^2 - 1 = 2[A]_0^2 kt \quad (2.38)$$

Se observă o creștere mai rapidă a \bar{P}_n cu timpul pentru policondensările necatalizate sau catalizate cu catalizatori externi.

2.3.2. Distribuția maselor moleculare în polimerii liniari

Pentru polimerii liniari, Flory a dedus, pe baze statistice, distribuția maselor moleculare, considerând reactivitatea grupelor funcționale nealterată de creșterea masei moleculare. Astfel, dacă o moleculă are gradul de policondensare x , aceasta conține $(x - 1)$ grupe A reacționate și una nereacționată.

Dacă probabilitatea ca A să fie reacționată este p , probabilitatea ca aceeași grupă să nu fie reacționată este $(1 - p)$. În fapt, p este dată de fracția de grupe A reacționate la timpul respectiv, adică p este chiar conversia reacției.

Plecând de la cele prezentate mai sus, se poate scrie probabilitatea n_x ca o macromoleculă să aibă gradul de polimerizare x :

$$n_x = (1-p)p^{x-1} \quad (2.39)$$

unde n_x reprezintă, în ultimă instanță, fracția molară sau numerică a moleculelor cu gradul de polimerizare egal cu x din sistem. Exprimarea fracției de masă (sau gravimetrică) a moleculelor cu x unități monomere este dată de relația:

$$w_x = x(1-p)^2 p^{x-1} \quad (2.40)$$

Ecuțiile (2.39) și (2.40) reprezintă distribuțiile cele mai probabile sau distribuțiile Flory.

Se poate arăta că gradul mediu gravimetric de policondensare este:

$$\bar{P}_g = \frac{1+p}{1-p} \quad (2.41)$$

urmând ca lărgimea distribuției să poată fi scrisă ca:

$$\frac{\bar{P}_g}{\bar{P}_n} = 1+p \quad (2.42)$$

La grade de avansare mari, se observă că lărgimea distribuției tinde la 2 și poartă numele de distribuția cea mai probabilă.

2.3.3. Aspecte importante ale polimerizării monomerilor difuncționali

Una dintre caracteristicile policondensărilor liniare este că gradul mediu numeric de policondensare maxim se obține la sfârșitul reacției, adică pentru conversii egale cu unitatea sau foarte aproape de această valoare.

Pentru heteropolicondensarea monomerilor difuncționali, gradul mediu numeric de policondensare la conversie 1 sau aproape 1 are valoare maximă dacă există un raport echimolecular al grupelor -A și -B în sistemul inițial. În cazul în care una din grupe este în exces față de cealaltă, se produce o scădere a gradului mediu numeric de policondensare. Presupunând o reacție de tipul (2.XVII) cu grupele de tip -B în exces, se definește o mărime numită **grad de nestoechiometrie** sau **nestoechiometria sistemului**, după cum urmează:

$$r = \frac{N_A}{N_B} = \frac{[A]_0}{[B]_0} \quad (2.43)$$

unde N_A și N_B reprezintă numărul inițial de grupe funcționale -A, respectiv B din sistem. În condiții de nestoechiometrie $r < 1$, iar când stoechiometria este respectată $r = 1$.

Plecând de la relația (2.43) și făcând evaluarea conversiei reacției în funcție de gradul de transformare a grupelor funcționale A (reactantul limitativ), se obține următoarea dependență între gradul de policondensare mediu numeric, \bar{P}_n , gradul de avansare a reacției, p (cu valori cuprinse între 0 și 1) și raportul de nestoechiometrie, r :

$$\bar{P}_n = \frac{1+r}{1+r-2rp} \quad (2.44)$$

Dacă $r = 1$, relația (2.44) se transformă în ecuația (2.36), cunoscută și sub numele de relația lui Carothers. Pentru $p = 1$ se obține:

$$\bar{P}_n = \frac{1+r}{1-r} \quad (2.45)$$

Pentru homopolicondensarea liniară a monomerilor heterofuncționali (reacția 2.XVI) se aplică relația lui Carothers, deoarece structura chimică a monomerilor heterofuncționali asigură o stoechiometrie internă a grupelor -A și -B. Pentru acest ultim caz, nestoechiometria sistemului (excesul grupelor de tip -B) se poate realiza adăugând o cantitate de compus monofuncțional R-B. În felul acesta mărimea r se redefineste ca în relația:

$$r = \frac{N_A}{N_B + 2N'_B} \quad (2.46)$$

Adaosul de compus monofuncțional și redefinirea mărimii r conform relației (2.46) se pot face și pentru heteropolicondensări. Coeficientul 2 din ultima relație indică faptul că o moleculă R-B are același efect asupra limitării lanțului ca și o moleculă B-R'-B.

După cum s-a afirmat mai sus, grade de policondensare mari se obțin la conversii cât mai înalte. Întrucât formarea polimerilor de condensare decurge după un mecanism în trepte (reacția 2.XVIII), constanta de echilibru, K , este:

$$K = \frac{[-X-][Z]}{[-A][-B]} \quad (2.47)$$

Considerând prima parte a relației (2.36) și combinând-o cu (2.47), se obține:

$$\bar{P}_n = \left(\frac{K}{n_x n_z} \right)^{1/2} \quad (2.48)$$

unde n_x este numărul de grupe funcționale nou formate ce revin unei molecule de monomer, iar n_z – numărul de molecule de produs micromolecular eliminat pe moleculă de monomer. La conversii mari, $n_x \rightarrow 1$ și (2.48) devine:

$$\bar{P}_n = \left(\frac{K}{n_z} \right)^{1/2} \quad (2.49)$$

De aici se observă că gradul de policondensare crește cu micșorarea concentrației produsului micromolecular din sistem. Altfel spus, \bar{P}_n crește pe măsură ce echilibrul reacției (2.XVIII) se deplasează spre dreapta.

2.3.4. Policondensarea sistemelor polifuncționale

Policondensarea a doi sau mai mulți monomeri, dintre care unul are mai mult de două grupe funcționale pe moleculă, conduce la formarea de polimeri ramificați; dacă gradul de avansare crește foarte mult, rezultatul este formarea polimerilor reticulați.

De exemplu, în cazul policondensării unui monomer heterofuncțional A-R-B cu o cantitate mică de monomer polifuncțional R'(A)_f, în care $f > 2$, se obține un polimer ramificat, cu f lanțuri legate de fiecare centru de ramificare:



În structura arătată, m_i reprezintă numărul de unități monomere dintr-un lanț, care poate fi diferit pentru fiecare din cele f lanțuri.

Pentru un amestec multicomponent de monomeri di- și polifuncționali se definește funcționalitatea medie a sistemului, \bar{f} , care reprezintă numărul mediu de grupe funcționale ce revin unei molecule de monomer:

$$\bar{f} = \frac{\sum N_i f_i}{\sum N_i} \quad (2.50)$$

unde N_i este numărul de molecule cu f_i grupe funcționale pe moleculă.

Pentru un asemenea sistem multicomponent, dar în care există un raport stoichiometric între grupele funcționale participante la policondensare, Carothers a dedus dependența dintre gradul mediu numeric de policondensare, gradul de avansare a reacției și funcționalitatea medie a amestecului de monomeri:

$$\bar{P}_n = \frac{2}{2 - p\bar{f}} \quad (2.51)$$

Se observă că pentru $\bar{f} = 2$, (2.51) conduce la relația Carothers (2.36); același lucru se obține dacă se transformă (2.44) pentru $r = 1$.

Așa după cum s-a menționat, dacă gradul de avansare a reacției crește suficient de mult se produce **reticularea** sau **gelifierea** în sistemul de policondensare. La apariția fracției de gel, care poate fi asimilat cu o moleculă macroscopică ($\bar{P}_n \rightarrow \infty$), sistemul capătă caracteristici specifice: vâscozitate mult și brusc mărită, deci proprietăți de curgere reduse sau inexistente, elasticitate. Gradul de avansare la care apare gelifierea se numește **punct critic** (de gelifiere) sau **grad de avansare critic**, p_c . Mărimea p_c rezultă imediat din relația (2.51) căreia i se pune condiția de gelifiere ($\bar{P}_n \rightarrow \infty$):

$$2 - p_c \bar{f} = 0 \quad (2.52)$$

sau

$$p_c = \frac{2}{\bar{f}} \quad (2.53)$$

Relația (2.53) permite calculul punctului critic dacă se cunoaște funcționalitatea medie a sistemului, în condițiile considerării unui raport de stoechiometrie între grupele funcționale reactante.

2.4. Probleme rezolvate

2.4.1. Potrivit teoriei simple a ciocnirilor, constanta cinetică pentru reacția de propagare este dată de relația:

$$k_p = \varepsilon_p \sigma_p \left(\frac{RT}{\pi \mu} \right)^{1/2} e^{-E_p/RT} \quad (P.2.1)$$

în care ε_p este un factor steric, σ_p – secțiunea (transversală) de ciocnire, μ – masa redusă a entităților care se ciocnesc, E_p – energia molară de activare a propagării, R – constanta universală a gazelor și T – temperatura absolută. Să se arate că presupunerea independenței k_p de dimensiunea radicalilor care se propagă este valabilă.

Rezolvare:

Pentru că în procesul de ciocnire sunt implicați monomerul (moleculă) și capătul radicalului care se propagă, este de așteptat ca produsul $\varepsilon_p \sigma_p$ să fie practic independent de dimensiunea speciei radicalice.

Întrucât natura chimică a capătului activ este aceeași, se poate presupune că și E_p are aceeași valoare, indiferent de dimensiunea speciei active. Singura mărime din ecuația (P.2.1) responsabilă de eventuale modificări ale k_p cu

dimensiunea radicalului rămâne masa redusă a sistemului implicat într-o ciocnire eficace (moleculă de monomer-capăt specie activă):

$$\mu = \frac{M_{R\cdot} \cdot M_M}{M_{R\cdot} + M_M} \quad (\text{P.2.2})$$

unde $M_{R\cdot}$ și M_M sunt masele moleculare ale radicalului, respectiv monomerului. Cu excepția începutului propagării, $M_{R\cdot} \gg M_M$ și relația (P.2.2) devine:

$$\mu \cong M_M \quad (\text{P.2.3})$$

Se observă că presupunerea făcută în enunț este valabilă, exceptând etapele de început ale propagării.

2.4.2. Constatările experimentale arată că în polimerizările radicalice, exceptând timpii de reacție mici și foarte mici, pierderea (consumul) de monomeri în sistem se regăsește cantitativ în polimerul care se formează. Să se arate că radicalii din sistemul de polimerizare au concentrație staționară (aproximația stării staționare).

Rezolvare:

Fie $[M]_0$ – concentrația inițială a monomerului. Acesta trebuie să se regăsească fie în radicalii în creștere, fie în produsul de reacție (polimer), așa încât se poate scrie o ecuație de conservare a masei sale, de forma:

$$[M]_0 = [M] + \sum_n n \cdot [M_n] + \sum_n n \cdot [R_n^{\bullet}] \quad (\text{P.2.4})$$

în care $[M]$ este concentrația monomerului la momentul t , $[M_n]$ – concentrația polimerului cu n unități monomere și $[R_n^{\bullet}]$ - concentrația speciei radicalice cu n unități monomere.

Derivând ecuația (P.2.4) în raport cu timpul, după rearanjare, se obține:

$$-\frac{d[M]}{dt} = \sum_n n \frac{d[M_n]}{dt} + \sum_n n \frac{d[R_n^{\bullet}]}{dt} \quad (\text{P.2.5})$$

Dar constatările experimentale arată că

$$-\frac{d[M]}{dt} = \sum_n n \cdot \frac{d[M_n]}{dt} \quad (\text{P.2.6})$$

În consecință, relația (P.2.5) devine:

$$\sum_n n \frac{d[R_n^*]}{dt} = 0 \quad (\text{P.2.7})$$

sau

$$\frac{d\sum n[R_n^*]}{dt} = 0 \quad (\text{P.2.8})$$

Pentru că $\sum n[R_n^*] = [R^*]$ = concentrația totală de specii radicalice, din (P.2.8) se ajunge la:

$$d[R^*]/dt = 0 \quad (\text{P.2.9})$$

care reprezintă tocmai condiția de staționaritate.

2.4.3. Plecând de la forma analitică a condiției de staționaritate în polimerizarea radicalică (relația P.2.9), care implică egalitatea vitezelor de inițiere și terminare (în care apar radicali și, respectiv, în care se consumă), să se explice, calitativ, de ce concentrația radicalilor în starea staționară nu este zero (este mică, dar diferită de zero).

Rezolvare:

Într-adevăr, egalitatea $v_i = v_t$, unde v_i este viteza de inițiere, iar v_t – viteza de terminare, pare să conducă la $[R^*] = 0$. Acest rezultat s-ar obține dacă procesele de inițiere, propagare și terminare ar fi concomitente încă de la începutul polimerizării. În realitate, aceste etape sunt consecutive (în ordinea: inițiere – propagare – terminare) în primele momente ale polimerizării (câteva secunde). Astfel, în momentul atingerii stării staționare ($v_i = v_t$), concentrația speciilor active are o anumită valoare, diferită de zero ($[R^*] \cong 10^{-8}$ mol/l). Pe toată durata stării staționare $[R^*]$ nu se mai modifică, rămânând la o valoare mică, dar diferită de zero.

2.4.4. Un monomer vinilic cu masa moleculară 132 este polimerizat prin mecanism radicalic în prezența dodecil mercaptanului. Viteza de polimerizare nu este modificată (scăzută) de prezența mercaptanului. Polimerul obținut în stare pură conține 0,02% (procente de masă) sulf și are $\bar{P}_n = 450$. Dacă 80% din lanțurile cinetice sunt terminate prin cuplare, iar restul prin

disproporționare, care este conținutul de legături duble terminale din lanțuri (exprimat în moli/gram de polimer)?

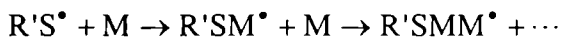
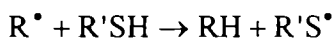
Rezolvare:

Fiind un monomer vinilic, masa unității monomere, $M_{um} = 132 \text{ g/mol}$. Cunoscând expresia masei moleculare medii numerice (vezi cap. 1), numărul de moli de lanțuri polimerice dintr-un gram de polimer este:

$$N_p = \frac{W_p}{M_{um} \cdot \bar{P}_n} = \frac{1}{132 \cdot 450} = 1,68 \cdot 10^{-5} \text{ moli}$$

Conținutul de sulf, exprimat în moli sau atomi-gram pe gram de polimer, poate fi scris: $\frac{0,02}{100} \text{ (g sulf/g polimer)} = \frac{0,02}{32 \cdot 100} = 6,25 \cdot 10^{-6} \text{ moli/g}$.

Prezența mercaptanului în sistemul de polimerizare are rolul de agent de transfer de lanț (transfer normal pentru că nu modifică viteza de propagare):



unde $R'SH$ este mercaptanul. Fiind vorba de un transfer normal, reactivitatea $R'SM^\bullet$ este asemănătoare celei a R^\bullet , de unde rezultă că 1 mol de $C_{12}H_{25}SH$ consumat produce 1 mol polimer (RH) și 1 mol lanțuri cinetice reinițiate ($R'S(M)_n M^\bullet$). Prin urmare, numărul de moli de lanțuri polimerice (molecule de polimer) produse prin transfer de lanț pe g de polimer este dat de conținutul de sulf, exprimat în moli/g, adică $6,25 \cdot 10^{-6} \text{ moli/g}$.

Din totalul de $1,68 \cdot 10^{-5} \text{ moli polimer/g}$ se obțin $6,25 \cdot 10^{-6} \text{ moli/g}$ lanțuri polimerice prin transfer, iar restul ($1,68 \cdot 10^{-5} - 6,25 \cdot 10^{-6} = 1,055 \cdot 10^{-5} \text{ moli/g}$) prin cuplare și disproporționare.

Din 100 lanțuri cinetice care se termină, 80 se termină prin cuplare, conducând la 40 de molecule de polimer, iar 20 prin disproporționare și rezultă 20 de molecule de polimer. Din acestea din urmă, doar 10 (jumătate) sunt molecule de polimer nesaturate. De aici, conținutul de legături duble este:

$$1,055 \cdot 10^{-5} \frac{10}{40 + 20} = 1,76 \cdot 10^{-6} \text{ moli/g} \quad \text{sau} \quad \frac{1,76 \cdot 10^{-6}}{1,68 \cdot 10^{-5}} = 0,105 = 10,5\% \quad \text{din}$$

totalul lanțurilor polimerice au nesaturare terminală.

2.4.5. Pentru o soluție (densitatea $\rho = 0,87 \text{ g/cm}^3$) de stiren 1 M în toluen conținând 0,01 M peroxid de terțbutil, vitezele inițiale de inițiere și propagare la 60°C sunt $4,0 \cdot 10^{-11} \text{ moli/l}\cdot\text{s}$ și, respectiv, $1,5 \cdot 10^{-7} \text{ moli/l}\cdot\text{s}$. Să se calculeze:

- Câte acte elementare de transfer de lanț corespund fiecărui radical inițiat cu ajutorul peroxidului;
- Masa moleculară a polimerului obținut, presupunând că, în absența transferului de lanț, terminarea are loc numai prin cuplare.

Se cunosc valorile următoarelor constante de transfer de lanț: $C_M = 6,0 \cdot 10^{-5}$; $C_I = 8,4 \cdot 10^{-4}$ și $C_S = 1,25 \cdot 10^{-5}$.

Rezolvare:

- Numărul de acte de transfer corespunzătoare fiecărui radical format prin inițiere este dat, de fapt, de raportul vitezelor celor două procese, transfer și inițiere:

$$n_{tr} = \frac{v_{tr}}{v_i} = \frac{v_{tr,M} + v_{tr,I} + v_{tr,S}}{v_i} \quad (\text{P.2.10})$$

în care n_{tr} este numărul de acte de transfer corespunzătoare unui act de inițiere, iar $v_{tr,M,I,S}$ – vitezele de transfer la monomer, inițiator și, respectiv, solvent. Acestea din urmă au următoarele expresii:

$$v_{tr,M} = k_{tr,M} [R^\bullet] [M]$$

$$v_{tr,I} = k_{tr,I} [R^\bullet] [I]$$

$$v_{tr,S} = k_{tr,S} [R^\bullet] [S]$$

unde $k_{tr,M,I,S}$ sunt constantele cinetice de transfer la aceste specii. Exprimând constantele cinetice în funcție de constantele de transfer respective și de constanta cinetică a propagării, se pot găsi următoarele relații:

$$v_{tr,M} = C_M \cdot v_p$$

$$v_{tr,I} = C_I \cdot v_p \frac{[I]}{[M]}$$

$$v_{tr,S} = C_S \cdot v_p \frac{[S]}{[M]}$$

În aceste condiții relația (P.2.10) devine:

$$n_{tr} = \frac{v_{tr}}{v_i} = \left(C_M + C_I \frac{[I]}{[M]} + C_S \frac{[S]}{[M]} \right) \cdot \frac{v_p}{v_i} \quad (\text{P.2.11})$$

Este necesară calcularea concentrației molare a solventului, [S].

Masele moleculare ale speciilor prezente sunt: $M_I = 146$; $M_M = 104$ și $M_S = 92$.

Acestea corespund următoarelor formule moleculare:

I: $(CH_3)_3C-O-O-C(CH_3)_3$

M: $C_6H_5-CH=CH_2$

S: $C_6H_5-CH_3$

Astfel,

1000 cm³ soluție 1 mol M 0,01 moli I [S]

Masa de solvent din soluție reprezintă diferența dintre 870 g (cât cântăresc cei 1000 cm³) și contribuția M și I: $m_S = 870 - 1 \cdot 104 - 0,01 \cdot 146 = 764,54$ g

$$[S] = \frac{m_S}{M_S} = \frac{764,54}{92} = 8,31 \text{ moli/l}$$

Introducând în relația (P.2.11)

$$n_{tr} = (6 \cdot 10^{-5} + 8,4 \cdot 10^{-6} + 1,039 \cdot 10^{-4}) \cdot \frac{1,5 \cdot 10^{-7}}{4 \cdot 10^{-11}} = 0,646$$

Mai corect ar fi să se spună că la 1000 de acte elementare de inițiere se produc 646 acte de transfer de lanț.

b) Pentru calcularea \bar{M}_n se va afla mai întâi \bar{P}_n cu ajutorul relației (2.14), în care dispare termenul corespunzător transferului de lanț la agentul AX, iar

$(\bar{P}_n)_0$ se calculează utilizând relația (2.11): $(\bar{P}_n)_0 = 2\bar{v} = 2 \frac{v_p}{v_i} = 7500$. Astfel,

relația (2.14) devine: $\frac{1}{\bar{P}_n} = \frac{1}{7500} + 6 \cdot 10^{-5} + 8,4 \cdot 10^{-4} \frac{0,01}{1} + 1,25 \cdot 10^{-5} \frac{8,31}{1}$ și

$$\bar{P}_n = 3279.$$

$$\bar{M}_n = M_M \cdot \bar{P}_n = 3279 \cdot 104 = 3,41 \cdot 10^5 \text{ g/mol.}$$

2.4.6. În polimerizarea în masă a unui monomer vinilic, M, având concentrația inițială 8,3 moli/l, la conversii mici și utilizând diferite concentrații de inițiator,

$[I] \cdot 10^2 \text{ mol/l}$	$v_p \cdot 10^3 \text{ mol/l.s}$	\bar{P}_n
0,018	0,005	8267
0,072	0,010	5495
0,280	0,020	3296
1,740	0,050	1300
4,480	0,086	714
7,800	0,115	495
13,200	0,150	352

I, la temperatura sa optimă de descompunere (60°C), s-au obținut următoarele datele din tabelul alăturat. Să se calculeze:

a) Constanta de transfer la monomer;

b) Raportul $k_p / k_t^{1/2}$.

Se presupune că terminarea are loc numai prin cuplare.

Rezolvare:

Pentru acest caz (transfer la monomer și inițiator și terminare numai prin cuplare), relația (2.14) devine:

$$\frac{1}{\bar{P}_n} = \frac{1}{(\bar{P}_n)_0} + C_M + C_I \frac{[I]}{[M]} \quad (\text{P.2.12})$$

$$\text{unde } (\bar{P}_n)_0 = 2\bar{v} = 2 \frac{v_p}{v_i}$$

Din condiția de staționaritate se poate scoate concentrația speciilor radicalice:

$$[R^*] = \left(\frac{fk_d[I]}{k_{tc}} \right)^{1/2} \quad (\text{P.2.13})$$

Atunci,

$$(\bar{P}_n)_0 = 2 \frac{v_p}{v_i} = \frac{2k_p[R^*][M]}{2k_{tc}[R^*]^2} = \frac{k_p[M]}{k_{tc}[R^*]} \quad (\text{P.2.14})$$

Exprimând relația (P.2.14) în funcție de viteza de propagare, se obține:

$$(\bar{P}_n)_0 = \frac{k_p^2[M]^2}{k_{tc}v_p} \text{ sau } \frac{1}{(\bar{P}_n)_0} = \frac{k_{tc}}{k_p^2} \frac{v_p}{[M]^2} \quad (\text{P.2.15})$$

Expresia vitezei de propagare, utilizând relația (P.2.13) este:

$$v_p = k_p[M] \left(\frac{fk_d[I]}{k_{tc}} \right)^{1/2} \quad (\text{P.2.16})$$

$$\text{de unde } [I] = \frac{v_p^2}{k_p^2[M]^2} \frac{k_{tc}}{fk_d} \quad (\text{P.2.17})$$

Introducând relațiile (P.2.16) și (P.2.17) în relația (P.2.12):

$$\frac{1}{\bar{P}_n} = \frac{k_{tc}v_p}{k_p^2[M]^2} + C_M + C_I \frac{k_{tc}v_p^2}{fk_d k_p^2[M]^3} \quad (\text{P.2.18})$$

Se observă că $1/\bar{P}_n$ depinde de v_p după o funcție de gradul 2, care se linearizează pentru v_p foarte mici (primele 3 valori ale v_p):

$$\frac{1}{\bar{P}_n} = \frac{k_{tc}}{k_p^2[M]^2} \cdot v_p + C_M \quad (\text{P.2.19})$$

Reprezentând grafic ecuația (P.2.19) pentru valorile mici ale v_p , se obține o dreaptă (vezi figura 2.1) a cărei ordonată la origine este C_M . În urma liniarizării s-au obținut:

a) $C_M = 6,03 \cdot 10^{-5}$

b) Panta = $\frac{k_{tc}}{k_p^2[M]^2} = 12,16 \frac{\text{l} \cdot \text{s}}{\text{mol}}$

De aici $\frac{k_p}{k_t^{1/2}} = \frac{1}{8,3 \cdot 12,16^{1/2}} = 3,45 \cdot 10^{-2} \left(\frac{1}{\text{mol} \cdot \text{s}} \right)^{1/2}$

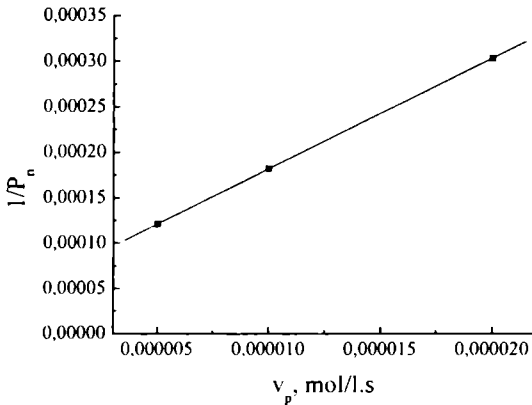


Figura 2.1. Reprezentarea grafică a ecuației (P.2.19)

2.4.7. Pornind de la datele de polimerizare din problema precedentă, să se determine C_1 pentru polimerizarea unui monomer M la 60°C .

Rezolvare:

Relația (P.2.18) se poate scrie mai simplu:

$$\frac{1}{\bar{P}_n} = \frac{k_{tc} v_p}{k_p^2[M]^2} + C_M + C_1 \frac{[I]}{[M]} \quad (\text{P.2.20})$$

Reprezentând grafic $\frac{1}{\bar{P}_n} - \frac{k_{tc} v_p}{k_p^2 [M]^2} - C_M = f\left(\frac{[I]}{[M]}\right)$, se obține o dependență liniară a cărei pantă este C_I . Notând $\frac{1}{\bar{P}_n} - \frac{k_{tc} v_p}{k_p^2 [M]^2} - C_M$ cu K , se trasează graficul din figura 2.2. Liniarizarea a condus la $C_I = 0,061$.

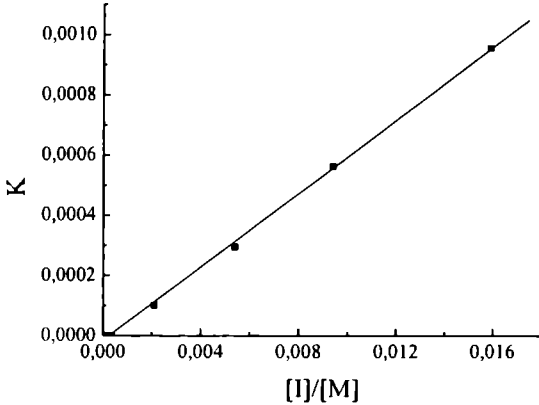


Figura 2.2. Reprezentarea grafică $K = f([I]/[M])$

2.4.8. Ținând seama de datele experimentale din problema 2.4.6 și de rezultatele obținute în 2.4.6 și 2.4.7, să se calculeze gradul mediu numeric de polimerizare în absența transferului de lanț și să se comenteze calitativ corelațiile observate.

Rezolvare:

Din relația (P.2.20) $\frac{1}{(\bar{P}_n)_0} = \frac{k_{tc} v_p}{k_p^2 [M]^2}$ și se obțin valorile din tabelul de mai jos, comparativ cu \bar{P}_n .

\bar{P}_n	8267	5495	3296	1300	714	495	352
$(\bar{P}_n)_0$	16447	8224	4112	1645	956	714	548

Sistemele de polimerizare diferă între ele doar prin concentrația inițiatorului. Este ușor de observat că $(\bar{P}_n)_0$ scade cu creșterea concentrației de inițiator. Acest aspect este confirmat și de relația obținută prin înlocuirea (P.2.13) în (P.2.14): $(\bar{P}_n)_0 = A[I]^{-1/2}$ unde $A = \frac{k_p}{(fk_{tc}k_d)^{1/2}}[M]$ este o constantă, deoarece

concentrația monomerului este aceeași. Din relația de mai sus rezultă că $(\bar{P}_n)_0$ este proporțional cu inversul rădăcinii pătrate a inițiatorului.

Viteza de propagare prezintă o dependență inversă de $[I]$. Aceasta se vede imediat din relația (P.2.16) scrisă în forma: $v_p = B[I]^{1/2}$, unde

$B = k_p (fk_d / k_{tc})^{1/2} [M]$ este, de asemenea, o constantă. Datele din tabelul de la problema 2.4.6 confirmă această dependență.

2.4.9. În polimerizarea radicalică a clorurii de vinil, concentrația inițială a monomerului a fost 1 mol/l, iar după o oră - 0,85 mol/l. Ca agent de transfer s-a folosit cloroformul, a cărui concentrație a fost inițial 0,01 mol/l, iar după o oră - 0,007 mol/l. Să se calculeze C_{AX} , considerând neglijabile transferurile de lanț la monomer, inițiator și solvent.

Rezolvare:

Pentru transferul de lanț (la agentul de transfer AX) și pentru propagare, ecuațiile de viteză sunt:

$$-\frac{d[AX]}{dt} = k_{tAX}[R^\bullet][AX] \quad (P.2.21)$$

$$-\frac{d[M]}{dt} = k_p[R^\bullet][M] \quad (P.2.22)$$

Din (P.2.21) și (P.2.22) se obține, după rearanjare:

$$\frac{d[AX]}{[AX]} = C_{AX} \frac{d[M]}{[M]} \quad (P.2.23)$$

unde $C_{AX} = \frac{k_{tAX}}{k_p}$. Apoi

$$\int_{[AX]_0}^{[AX]_{1h}} \frac{d[AX]}{[AX]} = C_{AX} \int_{[M]_0}^{[M]_{1h}} \frac{d[M]}{[M]} \quad (P.2.24)$$

În final rezultă:

$$\ln \frac{[AX]_{1h}}{[AX]_0} = C_{AX} \ln \frac{[M]_{1h}}{[M]_0} \quad (P.2.25)$$

$$\text{de unde } C_{AX} = \frac{\ln 0,7}{\ln 0,85} = \frac{-0,3567}{-0,1625} = 2,20$$

2.4.10. În polimerizarea cationică a izobutenei la -35°C folosind drept inițiator TiCl_4 s-a observat următoarea dependență a concentrației monomerului de gradul de polimerizare:

$[\text{C}_4\text{H}_8]$, mol/l	0,667	0,333	0,278	0,145	0,059
\bar{P}_n	6940	4130	2860	2350	1030

Să se calculeze k_{tr}/k_p și k_t/k_p .

Rezolvare:

Așa după cum se știe, în polimerizarea cationică terminarea se poate face cu sau fără terminarea lanțului cinetic. În felul acesta \bar{P}_n se poate defini ca:

$$\bar{P}_n = \frac{v_p}{v_t + v_{trM} + v_{trS} + v_{trpi}} \quad (\text{P.2.26})$$

unde v_t este viteza de terminare (reacție monomoleculară care implică transformarea legăturii ionice sau parțial ionice carbocation-anion în legătură covalentă), v_{trM} – viteza de transfer la monomer, v_{trS} – viteza de transfer la solvent și v_{trpi} – viteza de terminare prin refacerea perechii ionice sau a speciei active. Aceste viteze au următoarele expresii:

$$v_p = k_p [M^+][M]$$

$$v_t = k_t [M^+]$$

$$v_{trM} = k_{trM} [M^+][M]$$

$$v_{trS} = k_{trS} [M^+][S]$$

$$v_{trpi} = k_{trpi} [M^+]$$

unde $[M^+]$ este concentrația speciei carbocationice. Introducând în (P.2.26) se obține:

$$\frac{1}{\bar{P}_n} = \frac{k_t}{k_p [M]} + \frac{k_{trM}}{k_p} + \frac{k_{trS}}{k_p} \frac{[S]}{[M]} + \frac{k_{trpi}}{k_p [M]} \quad (\text{P.2.27})$$

sau

$$\frac{1}{\bar{P}_n} = \frac{k_t}{k_p} \frac{1}{[M]} + C_M + C_S \frac{[S]}{[M]} + \frac{k_{trpi}}{k_p} \frac{1}{[M]} \quad (\text{P.2.28})$$

De regulă, terminarea prin refacerea perechii ionice este mai puțin semnificativă comparativ cu terminarea prin transfer la monomer, iar în cazul de față, ignorând transferul de lanț la solvent, relația (P.2.28) devine:

$$\frac{1}{\bar{P}_n} = \frac{k_t}{k_p} \frac{1}{[M]} + C_M \quad (\text{P.2.29})$$

Reprezentând grafic $1/\bar{P}_n = f(1/[M])$ se obține o dreaptă (figura 2.3) a cărei pantă este $k_t/k_p = 5,14 \cdot 10^{-5}$ iar ordonata la origine $C_M = k_{trM}/k_p = 9,8 \cdot 10^{-5}$.

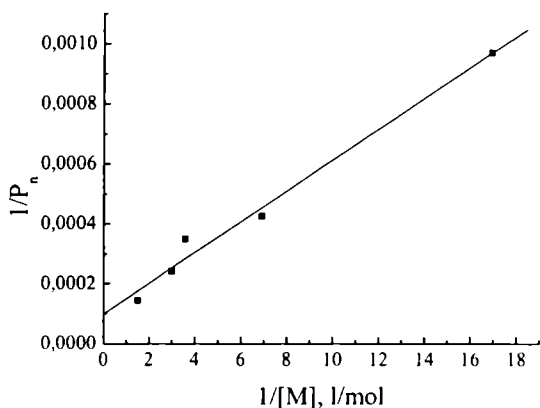


Figura 2.3. Reprezentarea grafică a ecuației (P.2.29)

2.4.11. Dacă polimerizarea cationică prezentată în problema precedentă se realizează la diferite temperaturi, se obțin următoarele valori pentru ordonata la origine a reprezentării grafice $1/\bar{P}_n = f(1/[M])$:

$T, ^\circ\text{C}$	+18	-14	-35	-48
$C_M \cdot 10^3$	4,37	0,50	0,098	0,027

Să se evalueze diferența dintre energia de activare a propagării și cea de transfer la monomer.

Rezolvare:

Exprimând constantele de viteză prin relații de tip Arrhenius, se obține:

$$k_p = A_p e^{-E_p/RT} \quad (\text{P.2.30})$$

$$k_{trM} = A_{trM} e^{-E_{trM}/RT} \quad (\text{P.2.31})$$

Deci $k_{trM}/k_p = C_M$ este dat de relația:

$$\frac{k_{trM}}{k_p} = \frac{A_{trM}}{A_p} e^{-\frac{E_{trM}-E_p}{RT}} \quad (\text{P.2.32})$$

sau

$$C_M = \frac{A_{trM}}{A_p} e^{-\frac{E_p-E_{trM}}{RT}} \quad (\text{P.2.33})$$

unde E_p și E_{trM} sunt energiile de activare a propagării și, respectiv, terminării prin transfer de lanț la monomer. Reprezentând grafic $\ln C_M = f(1/T)$ se obține o dreaptă (figura 2.4). Din panta drepteii, $\frac{E_p - E_{trM}}{R} = -5,02 \cdot 10^3 \text{ K}$, și

$$E_p - E_{trM} = -5,02 \cdot 10^3 \text{ K} \cdot 1,987 \frac{\text{cal}}{\text{mol} \cdot \text{K}} = -9,97 \cdot 10^3 \frac{\text{cal}}{\text{mol}}$$

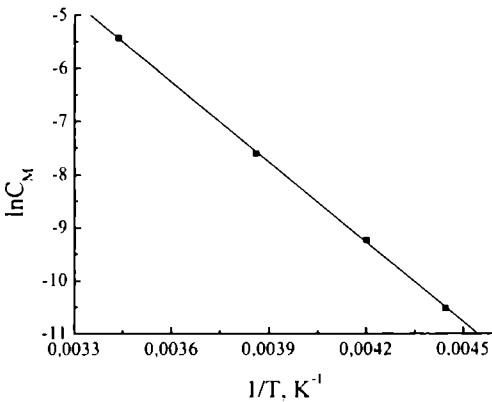


Figura 2.4. Reprezentarea grafică $\ln C_M = f(1/T)$

2.4.12. Se știe că viteza de propagare în polimerizarea cationică se poate scrie:

$$v_p = k_p [M^+][M] \quad (\text{P.2.34})$$

unde k_p este o constantă cinetică aparentă sau generală. Să se stabilească relația dintre k_p , k_p^+ și k_p^\pm , ultimele două constante cinetice referindu-se la propagarea prin ioni liberi și, respectiv, prin perechi ionice.

Rezolvare:

Considerând că propagarea în polimerizarea cationică se poate realiza atât prin ioni liberi, cât și prin perechi ionice, viteza de propagare va avea expresia:

$$v_p = k_p^+ [M^+]_i [M] + k_p^\pm [M^+ (CR)^-] \quad (P.2.35)$$

unde $[M^+]_i$ este concentrația ionilor liberi, iar $[M^+ (CR)^-]$ - concentrația perechilor ionice.

Din ecuațiile (P.2.34) și (P.2.35) se obține:

$$k_p = \frac{k_p^+ [M^+] + k_p^\pm [M^+ (CR)^-]}{[M^+]} \quad (P.2.36)$$

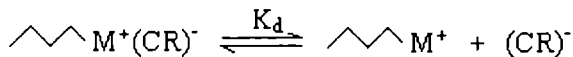
unde $[M^+]$ este concentrația totală a capetelor care se propagă.

2.4.13. S-a realizat polimerizarea stirenului folosind acid triflic în 1,2-diclorețan, în condițiile în care $K_d = 4,2 \cdot 10^{-7}$ mol/l. Pentru o concentrație a monomerului de 0,397 M și a acidului triflic de $4,7 \cdot 10^{-3}$ M la 20°C, concentrația maximă de capete cationice (ioni liberi + perechi ionice) este de $1,4 \cdot 10^{-4}$ M, ceea ce indică un factor de eficiență a inițierii de 0,03. Raportul $k_p^+ / k_p^\pm = 12$.

- Care este raportul dintre concentrația ionilor liberi și cea a perechilor ionice?
- Să se precizeze contribuția relativă a ionilor și a perechilor ionice la viteza generală de propagare.
- Cât de mare este eroarea atunci când k_p este considerată a fi k_p^\pm ?

Rezolvare:

a) Echilibrul de disociere a perechii ionice se poate scrie:



iar K_d este:

$$K_d = \frac{[\text{---} M^+][(CR)^-]}{[\text{---} M^+(CR)^-]}$$

sau, ținând seama de notațiile de la problema 2.4.12:

$$K_d = \frac{[M^+]_i [(CR)^-]}{[M^+ (CR)^-]} \quad (P.2.37)$$

Dacă se notează cu α gradul de disociere a perechii ionice și cu $[M^+]_i$ concentrația totală a capetelor cationice ($[M^+]_i = [M^+]_f + [M^+(CR)^-]$), atunci:

$$\alpha = \frac{[M^+]_f}{[M^+]_i + [M^+(CR)^-]} = \frac{[M^+]_f}{[M^+]_i} \quad (\text{P.2.38})$$

Din stoechiometria disocierii perechii ionice se observă că $[M^+]_f = [(CR)^-]$, iar α poate fi exprimat și în funcție de concentrația contraionului.

Substituind (P.2.38) în (P.2.37) se obține:

$$K_d = \frac{\alpha^2 [M^+]^2}{[M^+(CR)^-]} \quad (\text{P.2.39})$$

Împărțind numărătorul și numitorul cu $[M^+]$, rezultă:

$$K_d = \frac{\alpha^2 [M^+]}{1 - \alpha} \quad (\text{P.2.40})$$

Relația (P.2.38) se poate rescrie:

$$\frac{[M^+]_f}{[M^+(CR)^-]} = \frac{\alpha}{1 - \alpha} \quad (\text{P.2.41})$$

Din (P.2.40) gradul de disociere se poate exprima în forma:

$$\alpha = \frac{K_d \left[\left(1 + \frac{4[M^+]}{K_d} \right)^{1/2} - 1 \right]}{2[M^+]} \quad (\text{P.2.42})$$

Astfel, relația (P.2.41) devine:

$$\frac{[M^+]_f}{[M^+(CR)^-]} = \frac{\left(1 + \frac{4[M^+]}{K_d} \right)^{1/2} - 1}{1 + \frac{2[M^+]}{K_d} - \left(1 + \frac{4[M^+]}{K_d} \right)^{1/2}} \quad (\text{P.2.43})$$

Ecuția (P.2.43) arată o scădere a fracției de ioni liberi cu creșterea raportului $[M^+]/K_d$ (mărime adimensională). De exemplu, pentru $[M^+]/K_d = 0,01$,

$$\frac{[M^+]_i}{[M^+(CR)^-]} = 100,99, \text{ adică fracția de ioni liberi } \frac{[M^+]_i}{[M^+]} = \frac{100,99}{100,99 + 1} = 99\%.$$

Dacă, însă, $[M^+]/K_d = 10^5$, atunci $\frac{[M^+]_i}{[M^+]} = 0,3\%$.

Revenind la datele din enunțul problemei, $[M^+]/K_d = 333$.

Folosind ecuația (P.2.43) se obține: $\frac{[M^+]_i}{[M^+(CR)^-]} = 0,056$ sau $\frac{0,056}{1 + 0,056} = 5,3\%$

specii ionice libere care se propagă.

b) Relația (P.2.36), scrisă în funcție de gradul de disociere a perechii ionice, este:

$$k_p = k_p^+ \alpha + k_p^\pm (1 - \alpha) \quad (\text{P.2.44})$$

Contribuția relativă a ionilor liberi la propagarea generală este $\alpha k_p^+ / k_p$, iar a perechilor ionice: $(1 - \alpha) k_p^\pm / k_p$.

Gradul de disociere se poate calcula cu relația (P.2.42) și este 0,053. Contribuția relativă a ionilor liberi este dată de:

$$\frac{\alpha k_p^+}{k_p} = \frac{\alpha}{\frac{k_p}{k_p^+}} = \frac{\alpha}{\alpha + \frac{k_p^\pm}{k_p^+} (1 - \alpha)} = \frac{0,053}{0,053 + \frac{1 - 0,053}{12}} = 0,4 = 40\%$$

Contribuția relativă a perechilor ionice este deci de 60%.

c) Se observă că $\frac{(1 - \alpha) k_p^\pm}{k_p} = 0,6$, din care $\frac{k_p}{k_p^\pm} = \frac{1 - \alpha}{0,6} = \frac{1 - 0,053}{0,6} = 1,58$, ceea

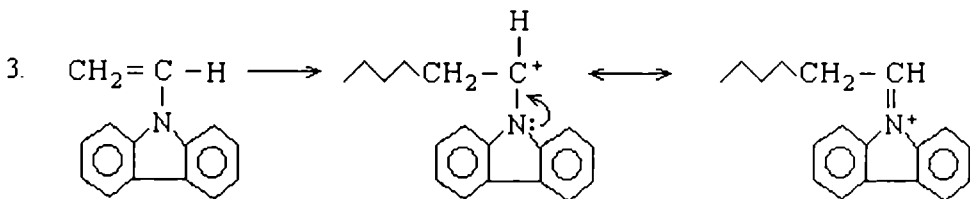
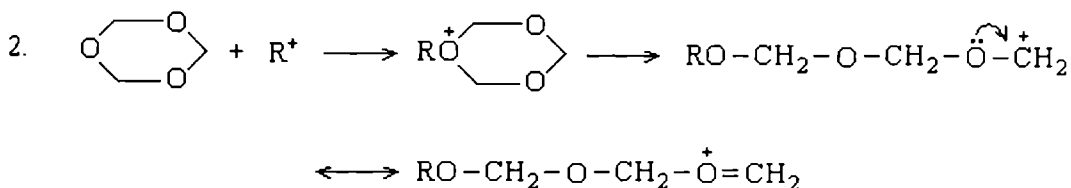
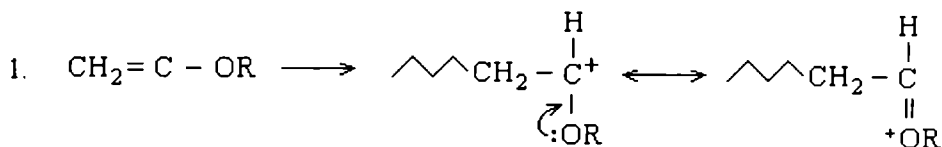
ce înseamnă că, egalând k_p cu k_p^\pm , eroarea este de 58%.

2.4.14. a) Să se discute reactivitatea în polimerizarea cationică a eterilor vinilici, eterilor ciclici (cum ar fi THF), acetalilor ciclici (trioxan) și N-vinil carbazolului.

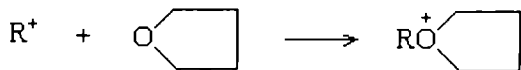
b) De ce nici unul din acești monomeri nu copolimerizează cationic cu stirenul sau izobutena?

Rezolvare:

a) Cu excepția THF, în moleculele monomerilor, în cursul formării speciilor cationice, se produce o conjugare a sarcinii pozitive cu heteroatomul, ionul pozitiv nou format fiind mult mai stabil decât carbocationii corespunzători:



În cazul THF, ionul de oxoniu format este mai stabil decât carbocationul ce s-ar putea forma:



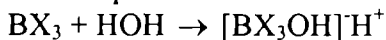
b) Având în vedere că ionii formați sunt mai stabili decât carbocationii corespunzători, este perfect explicabil de ce copolimerizarea cationică a oricăruia dintre monomerii menționați cu stiren sau izobutenă nu poate avea loc, aceste eventuale reacții implicând și apariția de carbocationi, mai puțin stabili.

2.4.15. Activitatea inițiatorilor și cointițiatorilor în polimerizările cationice este influențată de o serie de factori cum ar fi: monomerul din sistem, solventul, alți componenți chimici prezenți sau anumite reacții competitive. În acest context, să se precizeze de ce trihalogenurile de bor sunt active în ordinea $\text{BF}_3 > \text{BCl}_3 > \text{BBr}_3$ când se folosește apa (cointițiator) în polimerizarea izobutilenei, cunoscându-se că ordinea acidității este $\text{BBr}_3 > \text{BCl}_3 > \text{BF}_3$.

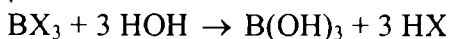
Rezolvare:

Cu cât trihalogenura de bor este mai acidă, cu atât tendința de a se hidroliza este mai accentuată. Speciile rezultate la hidroliză sunt inactive în polimerizarea cationică, iar ponderea acestora este cu atât mai însemnată cu cât trihalogenura are un caracter acid (Lewis) mai pronunțat.

Reacția utilă în polimerizarea cationică este:



iar reacția de hidroliză:

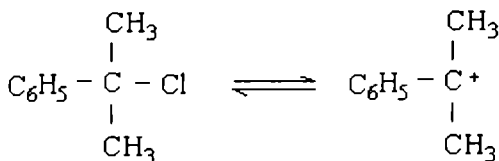
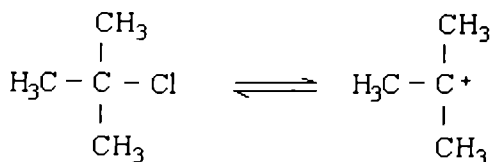


2.4.16. Să se dea explicații plauzibile următoarelor constatări experimentale:

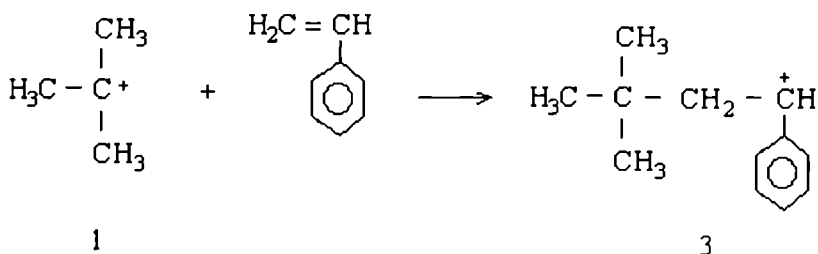
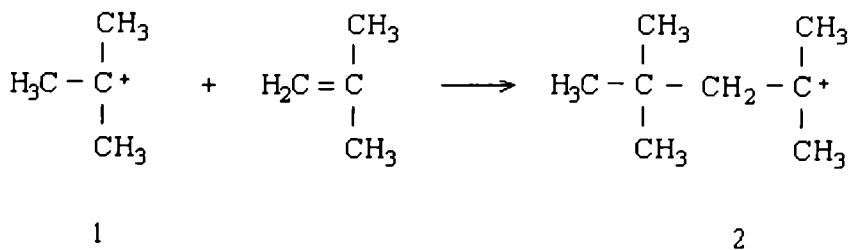
- a) halogenurile primare și secundare de alchil sunt în general neeficiente ca inițiatori în polimerizarea cationică a izobutenei și stirenului, în timp ce clorurile de t-butil și cumil sunt;
- b) clortrifetilmetanul și clorura de cicloheptatrienil (clorura de topiliniu) nu au eficiență în polimerizarea izobutenei și stirenului, dar produc polimerizarea rapidă a p-metoxistirenului, eterilor vinilici și a vinil carbazolului.

Rezolvare:

- a) Formarea carbocationilor primari sau secundari decurge prea încet sau concentrațiile de carbocationi sunt extrem de mici. În cazul clorurii de t-butil și a celei de cumil, obținerea carbocationilor conform reacțiilor:

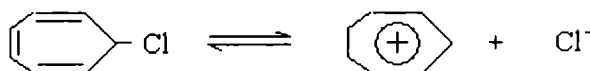
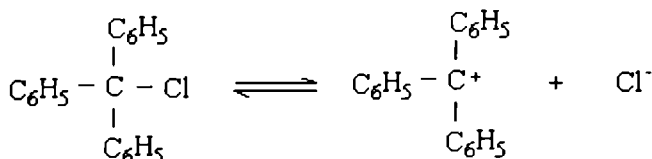


implică o stabilitate mult crescută (datorită efectelor de hiperconjugare și de conjugare cu sarcina pozitivă). Totodată, acești carbocationi terțiari nu sunt mai stabili decât cei care se obțin în urma inițierii folosindu-se ca monomeri izobutena și stirenul:

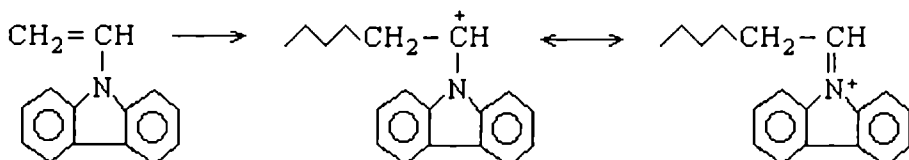
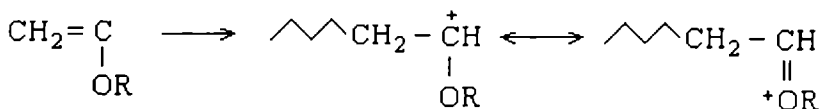


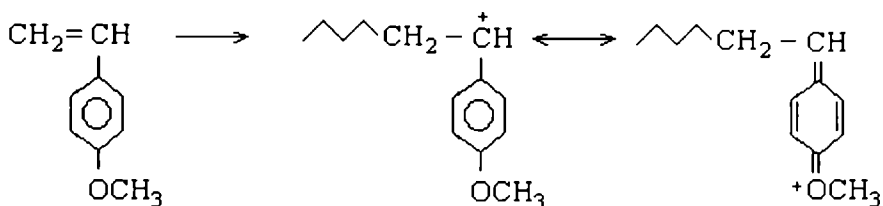
Astfel, 2 și 3 sunt mai stabili decât 1, așa încât are loc polimerizarea.

b) Obținerea carbocationilor de trifenilmetil și heptatrienil implică reacțiile de ionizare:



Aceștia sunt mult mai stabili decât carbocationii ce s-ar putea obține de la stiren și izobutenă, dar sunt apropiați ca stabilitate de cei proveniți de la eterii vinilici, N-vinil carbazol sau p-metoxistiren:





Cu alte cuvinte, în polymerizarea acestor din urmă monomeri vinilici, clortrifetilmetanul și clorura de heptatrienil sunt eficienți.

2.4.17. În anumite condiții, viteza polymerizării izobutenei, folosind sistemul catalitic $\text{SnCl}_4/\text{H}_2\text{O}$, s-a găsit că este de ordinul I față de SnCl_4 , de același ordin față de apă și de ordinul II față de izobutenă. Polymerul format inițial are masa moleculară 20000 și un conținut de grupe terminale OH de $3 \cdot 10^{-5}$ mol/g. Nu s-a identificat prezența clorului ca grupă terminală. Să se sugereze o schemă de reacții compatibile cu datele prezentate și să se scrie expresiile vitezei și gradului de polymerizare.

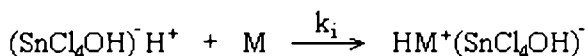
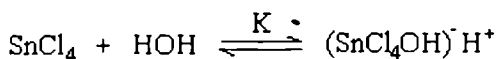
Rezolvare:

În conformitate cu datele oferite, expresia vitezei de propagare are forma:

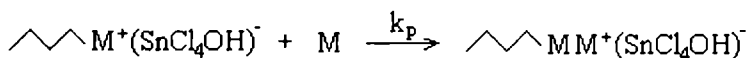
$$v_p = k[\text{SnCl}_4][\text{H}_2\text{O}][\text{M}]^2 \quad (\text{P.2.45})$$

unde k este o constantă cinetică aparentă. Relația (P.2.45) rezultă din următoarele reacții posibile:

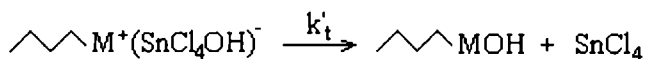
a) inițierea:



b) propagarea:



c) terminarea, avându-se în vedere terminarea completă, de ordinul I în raport cu concentrația speciei active:



Dacă activarea monomerului (inițierea propriu-zisă) este reacția determinată de viteză, viteza de inițiere se scrie:

$$v_i = k_i [(\text{SnCl}_4\text{OH})^- \text{H}^+][\text{M}] \quad (\text{P.2.46})$$

în care concentrația de catalizator poate fi înlocuită cu expresia rezultată din constanta sa de formare, K:

$$K = \frac{[(\text{SnCl}_4\text{OH})^- \text{H}^+]}{[\text{SnCl}_4][\text{H}_2\text{O}]} \quad (\text{P.2.47})$$

când se obține pentru v_i expresia:

$$v_i = k_i K [\text{SnCl}_4][\text{H}_2\text{O}][\text{M}] \quad (\text{P.2.46}')$$

Având în vedere etapele de propagare, respectiv de terminare, pentru v_p și v_t se pot scrie expresiile:

$$v_p = k_p [\cdots \text{M}^+ (\text{SnCl}_4\text{OH})^-][\text{M}] \quad (\text{P.2.48})$$

$$v_t = k_t' [\cdots \text{M}^+ (\text{SnCl}_4\text{OH})^-] \quad (\text{P.2.49})$$

Plecând de la premisa existenței stării staționare ($v_i = v_t$), concentrația speciei active va fi:

$$[\cdots \text{M}^+ (\text{SnCl}_4\text{OH})^-] = \frac{k_i K}{k_t'} [\text{SnCl}_4][\text{H}_2\text{O}][\text{M}] \quad (\text{P.2.50})$$

Astfel, folosind (P.2.50), viteza de propagare capătă forma:

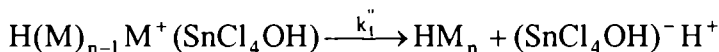
$$v_p = \frac{k_i k_p K}{k_t'} [\text{SnCl}_4][\text{H}_2\text{O}][\text{M}]^2 \quad (\text{P.2.50}')$$

Asemănarea relațiilor (P.2.50') și (P.2.45) este evidentă, constanta k fiind o mărime a cărei expresie este acum cunoscută.

Altfel spus, o cinetică corespunzătoare relațiilor (P.2.45) sau (P.2.50') este realizată atunci când:

- reacția de activare a monomerului este determinantă de viteză, iar viteza acesteia depinde de $[\text{M}]$;
- terminarea completă de ordinul I este preferată în raport cu celelalte modalități posibile de terminare (transfer de lanț la monomer, solvent, alte specii);
- există starea staționară referitoare la concentrația speciei active.

Din $\bar{M}_n = 20000$ și $3 \cdot 10^{-5}$ mol/g conținut de OH terminal, rezultă că la $1/20000 = 5 \cdot 10^{-5}$ moli polimer corespund $3 \cdot 10^{-5}$ moli OH terminal, adică 3 din 5 molecule de polimer au OH terminal. Aceasta se obține printr-o reacție de tipul celei indicate la terminare. Celelalte 2 molecule de polimer din 5 nu au nici OH și nici Cl terminal, deci pot fi obținute prin transferul unui proton cu refacerea catalizatorului.



În concluzie, 60% din moleculele polimerului se formează într-o reacție de tipul celei scrise la terminare și 40% conform ultimei reacții indicate. Aceasta nu schimbă în nici un fel cinetica polimerizării. Ținând seama de cele arătate mai sus, \bar{P}_n este:

$$\bar{P}_n = \frac{v_p}{v_t} = \frac{k_i k_p K}{k_t} \frac{[SnCl_4][H_2O][M]^2}{k_t \frac{k_i K}{k_t} [SnCl_4][H_2O][M]} \text{ sau}$$

$$\bar{P}_n = \frac{k_p}{k_t} [M] \quad (P.2.51)$$

unde k_t este constanta cinetică aparentă de terminare prin cele două mecanisme propuse ($k_t = k_t' + k_t''$).

2.4.18. În ce situații polimerizarea cationică folosind $SnCl_4/H_2O$ dă pentru viteza de polimerizare o dependență (a) de ordinul I față de monomer? (b) de ordin zero față de $SnCl_4$ sau H_2O ? (c) de ordin II față de $SnCl_4$ sau H_2O ?

Rezolvare:

a) Dacă în etapa de inițiere, determinantă de viteză este formarea complexului catalitic, atunci:

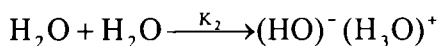
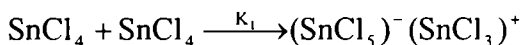
$$v_i = k_i [SnCl_4][H_2O] \quad (P.2.52)$$

Urmând același algoritm ca în problema precedentă pentru obținerea relației (P.2.50'), se ajunge la:

$$v_p = \frac{k_i k_p}{k_t} [SnCl_4][H_2O][M] \quad (P.2.53)$$

b) Viteza de propagare, așa cum se observă în relațiile (P.2.50') și (P.2.53), depinde de produsul $[\text{SnCl}_4][\text{H}_2\text{O}]$. Pentru ca această dependență să fie de ordinul zero în raport cu SnCl_4 sau H_2O , trebuie ca $[\text{SnCl}_4] = \text{ct.}$ sau $[\text{H}_2\text{O}] = \text{ct.}$, iar aceasta se realizează numai când terminarea se face exclusiv prin transferul H^+ , cu refacerea complexului catalitic (vezi ultima reacție din problema 2.4.17). În felul acesta, $[\text{SnCl}_4]$ și $[\text{H}_2\text{O}]$ sunt constante și intră în constanta cinetică de propagare.

c) Tipul de dependență $v_p = f([\text{SnCl}_4]^2)$ sau $v_p = f([\text{H}_2\text{O}]^2)$ poate apărea dacă formarea complexului catalitic ar decurge după una din următoarele reacții:

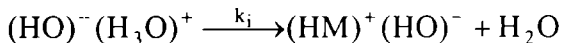
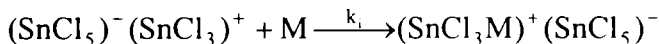


Dacă aceste reacții sunt determinante de viteză, vitezele de propagare au expresiile:

$$(v_p)_{\text{SnCl}_4} = \left(\frac{k_i k_p}{k_t} \right)_{\text{SnCl}_4} [\text{SnCl}_4]^2 [\text{M}]$$

$$(v_p)_{\text{H}_2\text{O}} = \left(\frac{k_i k_p}{k_t} \right)_{\text{H}_2\text{O}} [\text{H}_2\text{O}]^2 [\text{M}]$$

Dacă următoarele reacții de activare a monomerului sunt determinante de viteză:



$$\text{atunci } (v_p)_{\text{SnCl}_4} = \left(\frac{k_i k_p K_1}{k_t} \right)_{\text{SnCl}_4} [\text{SnCl}_4]^2 [\text{M}]^2 \text{ și}$$

$$(v_p)_{\text{H}_2\text{O}} = \left(\frac{k_i k_p K_2}{k_t} \right)_{\text{H}_2\text{O}} [\text{H}_2\text{O}]^2 [\text{M}]^2$$

2.4.19. O cantitate de 1,15 g sodiu metalic și 7 g naftalină au fost introduse în 50 ml tetrahidrofuran (THF) anhidru, rezultând o soluție de culoare verde închis de naftenat de sodiu. Din această soluție, un volum de 1 ml s-a introdus într-o soluție de stiren (208 g) în THF, aceasta din urmă căpătând o culoare

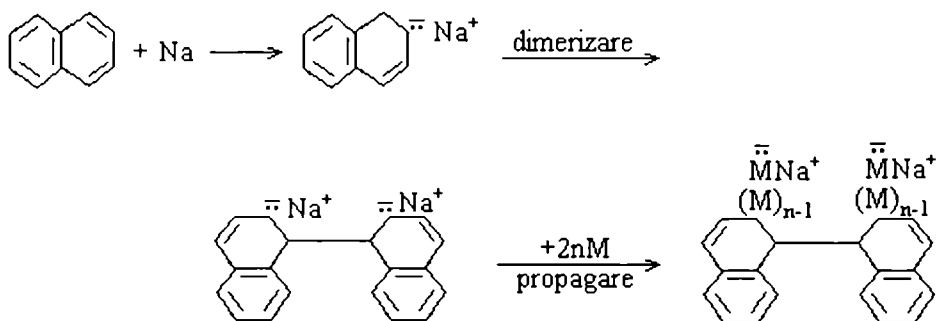
oranj. Volumul final al amestecului a fost de 1 l. Se presupune că adăugarea soluției de naftenat de sodiu peste cea de monomer a însemnat amestecarea instantanee a componentelor. După 5 secunde de reacție la 25°C, concentrația stirenului avea valoarea de $1,73 \cdot 10^{-2}$ mol/l. După 10 secunde culoarea amestecului de reacție a dispărut datorită adăugării de metanol (câțiva ml). Polimerul s-a precipitat și spălat apoi cu metanol. Să se calculeze:

- Constanta generală a vitezei de propagare;
- Viteza inițială de polymerizare după 10 secunde;
- \bar{P}_n a polimerului final.

Rezolvare:

a) S-au folosit 1,15 g Na = 0,05 moli Na, 7 g naftalină = 0,055 moli naftalină și 208 g stiren = 2 moli stiren.

Din stoechiometria reacției de formare a naftenatului de sodiu (vezi reacția de mai jos), rezultă că s-au format 0,05 moli inițiator (CA) în 50 ml THF: = $0,05/50 = 10^{-3}$ mol/ml, adică 1 ml din această soluție conține 10^{-3} moli care s-au introdus în 1 l soluție, prin urmare, $[CA]_0 = 10^{-3}$ mol/l. Dar $[M]_0 = 2$ mol/l. Concentrația de monomer la începutul propagării este atunci: $[M]_{op} = [M]_0 - [CA]_0 = 2 - 0,001 \cong 2$ mol/l.



Ecuția cinetică a propagării poate fi scrisă ca:

$$-\frac{d[M]}{dt} = k_p [M^-][M] = k_p [CA]_0 [M] \quad (\text{P.2.54})$$

unde $[M^-]$ este concentrația speciei active, identică cu cea a cointiatorului. Întrucât în sistem se găsesc și specii nedisociate (perechi ionice) și complet disociate, constantele de propagare sunt diferite. De aceea, în relația (P.2.54) k_p este o constantă cinetică aparentă, generală. Ecuția (P.2.54) poate fi integrată:

$$\int_{[M]_{0p}}^{[M]} \frac{d[M]}{[M]} = -k_p [CA]_0 \int_{t=0}^{t=5} dt \quad (\text{P.2.54'})$$

$$\text{și } [M] = [M]_{0p} e^{-k_p [CA]_0 t} = ([M]_0 - [CA]_0) e^{-k_p [CA]_0 t} \quad (\text{P.2.55})$$

Din ecuația (P.2.55) rezultă pentru k_p :

$$(k_p)_{t=5} = \frac{\ln([M]_{0p}/[M])}{[CA]_0 t} = \frac{\ln(2/1,73 \cdot 10^{-2})}{5 \cdot 10^{-3}} = 950 \frac{1}{\text{mol} \cdot \text{s}}$$

$$\text{b) } (v_p)_0 = k_p [CA]_0 [M]_0 = 950 \cdot 10^{-3} \cdot 2 = 1,9 \frac{\text{mol}}{\text{l} \cdot \text{s}}$$

c) Din ecuația (2.19.2) pentru $t = 10$ sec, se obține:

$$[M]_{t=10} = 2 \cdot e^{-950 \cdot 10^{-3} \cdot 10} = 1,497 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l, iar}$$

$$(v_p)_{t=10} = k_p [CA]_0 [M]_{t=10} = 950 \cdot 10^{-3} \cdot 1,497 \cdot 10^{-4} = 1,42 \cdot 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{l} \cdot \text{s}}$$

d) Pentru fiecare moleculă de polimer obținută se consumă 2 molecule de naftenat de sodiu, adică \bar{P}_n este dat de raportul dintre numărul total inițial de moli de stiren și numărul total inițial de moli de naftenat de sodiu, totul multiplicat cu 2 (datorită dimerizării naftenatului de sodiu):

$$\bar{P}_n = 2 \frac{[M]_0}{[CA]_0} = 2 \frac{n_{[M]_0}}{n_{[CA]_0}} \quad (\text{P.2.56})$$

unde $[CA]_0$ este concentrația inițială de naftenat de sodiu, $n_{[M]_0}$ - numărul inițial de moli de monomer, iar $n_{[CA]_0}$ - numărul inițial de moli de catalizator.

$$\text{Din relația (2.19.3): } \bar{P}_n = 2 \frac{[M]_0}{[CA]_0} = \frac{2 \cdot 2}{10^{-3}} = 4000$$

2.4.20. Se dorește obținerea unui copolimer din $\text{CH}_2=\text{CHX}$ (M_1) și $\text{CH}_2=\text{CHY}$ (M_2), care să conțină de două ori mai multe grupe X decât Y. Monomerii copolimerizează ideal, M_1^{\bullet} reacționând cu M_1 de 2 ori mai repede decât cu M_2 . Să se calculeze compoziția substratului și să se arate modul de obținere a unui astfel de copolimer.

Rezolvare:

Deoarece viteza reacției ($M_1^* + M_1$) este de 2 ori mai mare decât viteza reacției ($M_1^* + M_2$), rezultă că $r_1 = k_{11}/k_{12} = 2$. Copolimerizarea fiind ideală, $r_1 r_2 = 1$, și $r_2 = 0,5$.

Se dorește ca fracția monomerului M_1 în copolimer să fie $F_1 = 2/3$. Pentru a determina fracția aceluiași monomer în substrat, f_1 , este necesară rearanjarea ecuației de compoziție (2.22) într-o formă care să permită calcularea valorii f_1 , dacă se cunosc F_1 și rapoartele de reactivitate r_1 și r_2 . Cum $f_2 = 1 - f_1$, ecuația (2.22) devine:

$$F_1(r_1 f_1^2 + 2f_1 f_2 + 2r_2 f_2^2) = r_1 f_1^2 + f_1 f_2$$

$$f_1^2 r_1 (F_1 - 1) + f_1 (1 - f_1)(2F_1 - 1) + F_1 r_2 (1 - f_1)^2 = 0$$

$$f_1^2 [F_1(r_1 + r_2 - 2) + (1 - r_1)] + f_1 [2F_1(1 - r_2) - 1] + F_1 r_2 = 0$$

Înlocuind cu valorile cunoscute: $F_1 = 2/3$, $r_1 = 2$ și $r_2 = 0,5$, ecuația se simplifică la:

$$2f_1^2 + f_1 - 1 = 0$$

Rezolvând, numai una din cele 2 soluții are sens, astfel că $f_1 = 0,5$.

Deoarece copolimerul format este mai bogat în M_1 decât substratul, este necesară adăugarea de cantități bine calculate din acest monomer în amestec, continuu sau periodic, pentru a menține compoziția substratului la valoarea $f_1 = 0,5$ pe măsură ce reacția avansează.

2.4.21. Să se explice următoarele rezultate și observații, considerând influența efectelor de rezonanță, sterice și polare asupra reactivității monomerilor:

a) Acetatul de vinil și clorura de vinil sunt cei mai indicați parteneri pentru copolimerizarea cu eterii vinilici, dar ambii copolimerizează greu cu stirenul.

b) Nici anhidrida maleică și nici fumaratul de dietil nu homopolimerizează, dar ambii reacționează cu stirenul și eterii vinilici formând copolimeri alternanți.

c) În reacții de copolimerizare, clorura de viniliden este de 2 până la 10 ori mai reactivă decât clorura de vinil, în timp ce 1,2-dicloretena este de 2-20 ori mai puțin reactivă decât aceasta.

d) Deși reactivitatea 1,2-dicloretenei în reacțiile de copolimerizare este mică, este, totuși, mai mare decât în cazul homopolimerizării, etenele 1,2-disubstituite neputând homopolimeriza.

Rezolvare:

a) În cazul monomerilor vinilici, în funcție de natura substituenților, reactivitatea crește în următoarea ordine:

$-H < -CH_3 < -OR < -OCOCH_3 < -CH_2X < -Cl < -COOR < -CN < -CH=CH_2 < -C_6H_5$

cei mai reactivi având substituenți care conțin legături duble ce pot intra în conjugare cu legătura olefinică. Această ordine corespunde unei creșteri a stabilității radicalului prin rezonanță. Astfel, pentru copolimerizarea eterilor vinilici trebuie aleși comonomeri cu radicali puțin stabiliizați prin rezonanță și, dacă se poate, cu polarități mici sau de semn opus. Clorura de vinil și acetatul de vinil, cu radicali puțin stabiliizați prin rezonanță și polarități mici pot fi aleși deci pentru copolimerizare cu eteri vinilici. Pe de altă parte, stirenul, conduce la un radical puternic stabilizat prin rezonanță, care nu va reacționa cu clorura de vinil sau acetatul de vinil, în urma unei astfel de reacții rezultând radicali cu energie mai mare.

b) Atât anhidrida maleică cât și fumaratul de dietil nu homopolimerizează din cauza împiedicărilor sterice, dar pot copolimeriza cu monomeri cu polarități de semn opus (cu substituenți donori de electroni) cum ar fi stirenul sau eterii vinilici, rezultând copolimeri alternați.

c) Diferența poate fi atribuită împiedicărilor sterice. Introducerea unui al doilea atom de clor în poziția α a clorurii de vinil crește practic aditiv reactivitatea acestuia. Spre deosebire de această comportare, atomul de clor prezent în poziția β determină o importantă scădere a reactivității monomerului respectiv datorită împiedicărilor sterice apărute la adiția radicalului la monomer.

d) Incapacitatea etenelor 1,2-disubstituie de a homopolimeriza este condiționată de impedimentele sterice cauzate de substituentul β atât la radicalul activ, cât și la monomer. În cazul copolimerizării, reactivitatea etenelor 1,2-disubstituie este favorizată de lipsa substituenților în poziția β la radicalul activ (de exemplu, radicalul stirenului, acrilonitrilului, acetatului de vinil).

2.4.22. Să se arate că în cazul copolimerizării generale, compoziția copolimerului, $d[M_1]/d[M_2]$, este dată de raportul lungimilor medii ale secvențelor de resturi de monomer M_1 și M_2 din copolimer, $\bar{I}_{M_1} / \bar{I}_{M_2}$.

Rezolvare:

Trebuie arătat că numărul mediu de unități monomere M_1 dintr-o secvență a copolimerului, \bar{I}_{M_1} , este mai mare cu o unitate decât raportul dintre numărul adițiilor de tipul $M_1^* + M_1 \xrightarrow{k_{11}} M_1^*$ și al acelor de tipul $M_1^* + M_2 \xrightarrow{k_{12}} M_2^*$. Altfel spus,

$$\bar{I}_{M_1} = \frac{v_{11}}{v_{12}} + 1 \quad (\text{P.2.57})$$

Presupunând, de exemplu, că $v_{11}/v_{12} = 4$, atunci, în medie, în același interval de timp se poate spune că se produc 4 aditii ($M_1^\bullet + M_1$) și o aditie ($M_1^\bullet + M_2$):

1. $R - M_1^\bullet + M_1 \xrightarrow{k_{11}} R - M_1 M_1^\bullet$
2. $R - M_1 M_1^\bullet + M_1 \xrightarrow{k_{11}} R - (M_1)_2 M_1^\bullet$
3. $R - (M_1)_2 M_1^\bullet + M_1 \xrightarrow{k_{11}} R - (M_1)_3 M_1^\bullet$
4. $R - (M_1)_3 M_1^\bullet + M_1 \xrightarrow{k_{11}} R - (M_1)_4 M_1^\bullet$
5. $R - (M_1)_4 M_1^\bullet + M_2 \xrightarrow{k_{12}} R - (M_1)_5 M_2^\bullet$

Se observă că secvența conține 5 resturi M_1 , sau $\bar{I}_{M_1} = \frac{v_{11}}{v_{12}} + 1 = 4 + 1 = 5$.

Dacă $v_{11}/v_{12} = 1$, atunci $\bar{I}_{M_1} = 1 + 1 = 2$, iar dacă $v_{11}/v_{12} = 0$ (copolimerizare alternantă), $\bar{I}_{M_1} = 0 + 1 = 1$.

În mod analog se poate ajunge la concluzia că

$$\bar{I}_{M_2} = \frac{v_{22}}{v_{21}} + 1 \quad (\text{P.2.58})$$

Introducând expresiile vitezelor în relațiile (P.2.57) și (P.2.58) se obține:

$$\bar{I}_{M_1} = \frac{k_{11}[M_1^\bullet][M_1]}{k_{12}[M_1^\bullet][M_2]} + 1 = r_1 \frac{[M_1]}{[M_2]} + 1 \quad (\text{P.2.59})$$

$$\bar{I}_{M_2} = \frac{k_{22}[M_2^\bullet][M_2]}{k_{21}[M_2^\bullet][M_1]} + 1 = r_2 \frac{[M_2]}{[M_1]} + 1 \quad (\text{P.2.60})$$

unde r_1 și r_2 sunt constantele de copolimerizare. Din ultimele două relații rezultă:

$$\frac{\bar{I}_{M_1}}{\bar{I}_{M_2}} = \frac{1 + r_1 \frac{[M_1]}{[M_2]}}{1 + r_2 \frac{[M_2]}{[M_1]}} = \frac{d[M_1]}{d[M_2]}$$

Acesta reprezintă un alt mod, riguros, de obținere a ecuației de compoziție pentru copolimerii binari.

2.4.23. Stirenul (3 M) este copolimerizat cu metacrilonitril (1,5 M) în benzen prin adăugarea de peroxid de benzoil cu concentrația 0,1 M și încălzire la 60°C. Să se calculeze pentru copolimerul format inițial (a) compoziția, (b) probabilitatea formării unor secvențe de stiren și metacrilonitril cu o lungime de 3 unități monomere, (c) lungimea medie a unei secvențe de stiren și de metacrilonitril în copolimer. Se dau: $r_1 = r_2 = 0,25$ la 60°C.

Rezolvare:

a) Compoziția copolimerului se calculează din ecuația de compoziție:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{1 + r_1 \frac{[M_1]}{[M_2]}}{1 + r_2 \frac{[M_2]}{[M_1]}} = \frac{1 + 0,25 \cdot 2}{1 + 0,25 \cdot 0,5} = 1,33$$

adică, 57 moli% M_1 și 43 moli% M_2 .

b) Probabilitatea ca un radical M_1^{\bullet} să reacționeze cu M_1 este dată de raportul dintre viteza reacției cu M_1 și suma vitezelor reacțiilor $M_1^{\bullet} + M_1$ și $M_1^{\bullet} + M_2$, neexistând altă posibilitate de reacție pentru M_1^{\bullet} .

$$P_{11} = \frac{v_{11}}{v_{11} + v_{12}} = \frac{k_{11}[M_1^{\bullet}][M_1]}{k_{11}[M_1^{\bullet}][M_1] + k_{12}[M_1^{\bullet}][M_2]} = \frac{k_{11}[M_1]}{k_{11}[M_1] \left(1 + \frac{k_{12}[M_2]}{k_{11}[M_1]} \right)}$$

Simplificând și introducând constanta de copolimerizare r_1 , rezultă:

$$P_{11} = \frac{1}{1 + \frac{1}{r_1} \frac{[M_2]}{[M_1]}} = \frac{r_1[M_1]}{r_1[M_1] + [M_2]} \quad (\text{P.2.61})$$

La fel

$$P_{22} = \frac{v_{22}}{v_{22} + v_{21}} = \frac{k_{22}[M_2^{\bullet}][M_2]}{k_{22}[M_2^{\bullet}][M_2] + k_{21}[M_2^{\bullet}][M_1]} = \frac{k_{22}[M_2]}{k_{22}[M_2] \left(1 + \frac{k_{21}[M_1]}{k_{22}[M_2]} \right)}$$

$$P_{22} = \frac{1}{1 + \frac{1}{r_2} \frac{[M_1]}{[M_2]}} = \frac{r_2[M_2]}{[M_1] + r_2[M_2]} \quad (\text{P.2.62})$$

Probabilitatea existenței unei secvențe care să conțină x unități monomere M_1 va fi:

$$n_x(M_1) = P_{11}^{x-1}(1 - P_{11}) \quad (\text{P.2.63})$$

Înlocuind:

$$n_x(M_1) = \frac{[M_2]}{r_1[M_1] + [M_2]} \left(\frac{r_1[M_1]}{r_1[M_1] + [M_2]} \right)^{x-1} \quad (\text{P.2.64})$$

Probabilitatea ca o secvență aleasă la întâmplare să conțină x unități monomere M_2 este:

$$n_x(M_2) = P_{22}^{x-1}(1 - P_{22}) = \frac{[M_1]}{[M_1] + r_2[M_2]} \left(\frac{r_2[M_2]}{[M_1] + r_2[M_2]} \right)^{x-1} \quad (\text{P.2.65})$$

Din datele problemei se obține:

$$n_3(M_1) = \frac{1,5}{0,25 \cdot 3 + 1,5} \left(\frac{0,25 \cdot 3}{0,25 \cdot 3 + 1,5} \right)^2 = 0,074, \text{ iar}$$

$$n_3(M_2) = \frac{3}{3 + 0,25 \cdot 1,5} \left(\frac{0,25 \cdot 1,5}{3 + 0,25 \cdot 1,5} \right)^2 = 0,011$$

c) Conform relației (P.2.59) și (P.2.60)

$$\bar{I}_{M_1} = 1 + r_1 \frac{[M_1]}{[M_2]} = 1 + 0,25 \cdot 2 = 1,5 \text{ și}$$

$$\bar{I}_{M_2} = 1 + r_2 \frac{[M_2]}{[M_1]} = 1 + 0,25 \cdot 0,5 = 1,12$$

2.4.24. Amestecul echimolecular de 1,10-decandiol (DD) și acid adipic (AA) (1:1) a fost policondensat în condiții blânde până la o conversie de 82% a grupelor carboxilice inițiale, iar produsul rezultat a fost policondensat mai departe, la temperaturi mai ridicate, fără catalizator extern, obținându-se conversiile grupelor funcționale carboxilice și hidroxilice rămase prezentate în tabelul de mai jos.

Reacția inversă, de hidroliză, a fost împiedicată prin îndepărtarea apei rezultate la policondensare, prin barbotarea de azot uscat în amestecul de reacție. Să se determine constantele de viteză și energia de activare a acestei reacții de policondensare necatalizate extern.

Temperatura 190°C		Temperatura 161°C	
Timp (min)	Conversia (%)	Timp (min)	Conversia (%)
0	0	0	0
30	20,6	20	9,1
60	39,0	40	16,0
90	50,2	100	31,6
150	61,2	150	41,1
225	66,8	210	47,9
300	71,5	270	52,5
370	74,4	330	57,0
465	77,2	390	60,0
510	78,2	450	62,6
550	78,8	510	64,6
600	79,6	550	65,5
660	80,6	700	69,2
730	81,7	840	71,9
800	82,5	880	72,4

Rezolvare:

În reacțiile de poliesterificare fără adaos de catalizator, o moleculă de acid catalizează condensarea și reacția este de ordinul 3, conform relației (2.35).

Pentru temperatura de 190°C:

La timpul $t = 0$, conversia grupelor carboxil inițiale este $p = 0,82$, iar

$$\frac{1}{(1-p)^2} = \frac{1}{(1-0,82)^2} = 30,86$$

La $t = 30$ min, conversia grupelor carboxil inițiale va fi

$$p = 0,82 + (1 - 0,82) \cdot 0,206 = 0,857 \text{ și } \frac{1}{(1-p)^2} = \frac{1}{(1-0,857)^2} = 49.$$

La fel se calculează $1/(1-p)^2$ pentru celelalte valori ale timpului, după care se face reprezentarea grafică $1/(1-p)^2 = f(t)$. Punctele obținute respectă legea dată de ecuația (2.35) și, din panta dreptei astfel obținute (vezi figura 2.5), se calculează constanta de viteză. Datele de regresie liniară au condus la o valoare a pantei, $2[A]_0^2 k$, de $1,23 \text{ min}^{-1}$.

Este preferabil să se exprime concentrația grupelor funcționale inițiale, $[A]_0$, în mol/kg în loc de mol/l datorită faptului că volumul sistemului se micșorează semnificativ pe parcursul reacției.

Cum amestecul de reacție este 1:1, masa totală = $M_{AA} + M_{DD}$

Masa totală (kg) = $0,146 + 0,174 = 0,32 \text{ kg}$, $[A]_0 = 2/0,32 = 6,25 \text{ mol/kg}$ și

$$k_{190^{\circ}\text{C}} = \frac{1,23}{2 \cdot (6,25)^2} = 1,57 \cdot 10^{-2} \text{ kg}^2/\text{mol}^2\text{min}$$

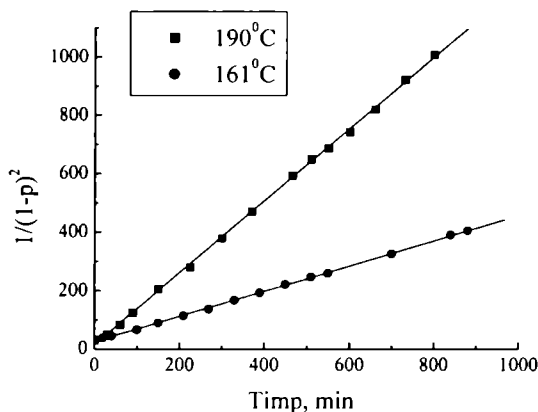


Figura 2.5. Reprezentarea grafică a ecuației (2.35) pentru etapele finale ale policondensării autocatalizate a acidului adipic cu 1,10-decandiol

Pentru temperatura de 161°C:

Datele cinetice obținute pentru această temperatură sunt reprezentate, de asemenea, în figura 2.5. În acest caz $2[A]_0^2 k = 0,43 \text{ min}^{-1}$ și

$$k_{161^{\circ}\text{C}} = \frac{0,43}{2 \cdot (6,25)^2} = 5,5 \cdot 10^{-3} \text{ kg}^2/\text{mol}^2\text{min}$$

Utilizând o relație de tip Arrhenius, $k = Ae^{-\frac{E}{RT}}$, pentru fiecare din constantele de viteză calculate, după logaritizarea raportului acestora se obține:

$$\ln \frac{k_{190^{\circ}\text{C}}}{k_{161^{\circ}\text{C}}} = \frac{E}{R} \left(\frac{1}{434} - \frac{1}{463} \right) \text{ de unde}$$

$$E = \frac{1,987 \ln \frac{1,57}{0,55}}{\left(\frac{1}{434} - \frac{1}{463} \right)} = 14,44 \cdot 10^3 \text{ cal/mol}$$

2.4.25. Într-o altă serie de experimente similare celor de la problema 2.4.24, un poliester cu masă moleculară mică, corespunzătoare unei conversii de 82% a grupelor carboxil inițiale, a fost apoi polimerizat la 161°C în prezența acidului p-toluen sulfonic (0,004 mol pe mol de polymer), obținându-se următoarele conversii ale grupelor funcționale (hidroxil și carboxil) rămase:

Timp, min	Conversia, %	Timp, min	Conversia, %
0	0	40	82,9
5	34,6	50	85,7
10	54,7	60	87,9
15	65,5	75	90,1
20	70,8	90	91,5
30	77,9	105	92,6

Să se obțină valoarea constantei de viteză pentru reacția de poliesterificare catalizată extern.

Rezolvare:

În cazul reacțiilor de poliesterificare catalizate extern, dependența conversiei de timp este dată de relația (2.34). Similar cu problema 2.4.24, la $t = 0$, $p = 0,82$, iar $1/(1-p) = 5,550$.

La $t = 5$ min, $p = 0,82 + (1 - 0,82) \cdot 0,346 = 0,8823$, $1/(1-p) = 8,49$.

Calculând raportul $1/(1-p)$ pentru alte valori ale timpului și reprezentând grafic în funcție de timp (vezi figura 2.6), se obține o corelare bună cu ecuația (2.34). Panta dreptei, $[A]_0 k$, găsită prin regresie liniară, are valoarea $0,67 \text{ min}^{-1}$.

Se știe că (vezi problema 2.4.24) $[A]_0 = [\text{COOH}]_0 = 6,25 \text{ mol/kg}$.

Astfel, $k = 0,67/6,25 = 0,107 \text{ kg/mol} \cdot \text{min}$.

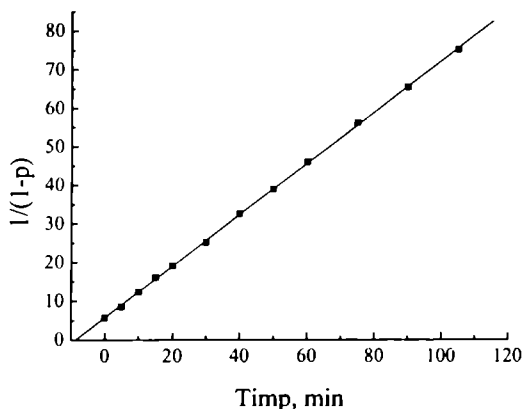


Figura 2.6. Dependența conversiei de timp pentru etapele finale ale policondensării acidului adipic și 1,10-decаметilen glicolului

2.4.26. Un amestec de $R(\text{COOH})_2$ și $R(\text{OH})_2$ în raport molar de 1:1,1 a fost utilizat pentru a studia cinetica reacției de poliesterificare. Amestecul, având o concentrație inițială a $R(\text{COOH})_2$ de 3,808 mol/kg, a fost polimerizat în

Timp, min	$[\text{COOH}]$, mol/kg
0	1,71
5	1,47
10	1,28
20	1,00
30	0,80
40	0,66
60	0,47
90	0,30

condiții blânde până la o conversie de 80% a grupelor carboxilice. Apoi, polimerizarea s-a realizat în prezența unui catalizator puternic acid la temperaturi suficient de mari pentru a fi posibilă îndepărtarea apei prin trecerea unui curent de azot. În această etapă a polimerizării s-au obținut datele din tabel.

Să se determine constanta vitezei de poliesterificare pentru sistemul prezentat.

Rezolvare:

Raportul de nestoechiometrie al sistemului este: $r = [\text{COOH}]_0/[\text{OH}]_0 = 1/1,1 = 0,909$ unde $[\text{COOH}]_0 = 3,808$ mol/kg și $[\text{OH}]_0 = 1,1 \cdot 3,808 = 4,188$ mol/kg.

Viteza de policondensare este dată de viteza de dispariție a grupelor funcționale aflate în deficit, adică:

$$-\frac{d[\text{COOH}]}{dt} = k[\text{COOH}][\text{OH}] \quad (\text{P.2.66})$$

unde k reprezintă constanta de viteză a reacției catalizate. Ținând seama de stoechiometria reacției de poliesterificare:

$$[\text{COOH}]_0 - [\text{COOH}] = [\text{OH}]_0 - [\text{OH}] \quad (\text{P.2.67})$$

și de raportul de nestoechiometrie, r :

$$[\text{OH}] = \frac{1-r}{r}[\text{COOH}]_0 + [\text{COOH}] \quad (\text{P.2.68})$$

Introducând în relația (P.2.66) și separând variabilele:

$$\int \frac{d[\text{COOH}]}{[\text{COOH}] \left([\text{COOH}] + \frac{1-r}{r}[\text{COOH}]_0 \right)} = - \int k dt$$

Pentru rezolvarea termenului stâng al egalității de mai sus se procedează astfel:

$$\frac{r}{1-r} \frac{1}{[\text{COOH}]_0} \int \frac{\left([\text{COOH}] + \frac{1-r}{r} [\text{COOH}]_0 - [\text{COOH}] \right) d[\text{COOH}]}{[\text{COOH}] \left([\text{COOH}] + \frac{1-r}{r} [\text{COOH}]_0 \right)} = -kt$$

și, continuând:

$$\frac{r}{1-r} \frac{1}{[\text{COOH}]_0} \int \frac{d[\text{COOH}]}{[\text{COOH}]} - \frac{r}{1-r} \frac{1}{[\text{COOH}]_0} \int \frac{d[\text{COOH}]}{[\text{COOH}] + \frac{1-r}{r} [\text{COOH}]_0} = -kt$$

Cum integrarea se face de la $[\text{COOH}]_0$ la $[\text{COOH}]$, se obține:

$$\begin{aligned} \frac{r}{1-r} \frac{1}{[\text{COOH}]_0} \ln \frac{[\text{COOH}]}{[\text{COOH}]_0} - \\ - \frac{r}{1-r} \frac{1}{[\text{COOH}]_0} \ln \frac{[\text{COOH}] + \frac{1-r}{r} [\text{COOH}]_0}{[\text{COOH}]_0 + \frac{1-r}{r} [\text{COOH}]_0} = -kt \end{aligned}$$

Rearanjând și ținând seama de relația (P.2.68) se obține:

$$\frac{r}{1-r} \frac{1}{[\text{COOH}]_0} \ln \frac{[\text{COOH}]}{[\text{OH}] \cdot r} = -kt \text{ sau}$$

$$\frac{r}{1-r} \frac{1}{[\text{COOH}]_0} \ln \frac{[\text{OH}]}{[\text{COOH}]} + \frac{r}{1-r} \frac{1}{[\text{COOH}]_0} \ln r = kt \quad (\text{P.2.69})$$

Din relația (P.2.69)

$$\ln \frac{[\text{OH}]}{[\text{COOH}]} = -\ln r + \frac{1-r}{r} [\text{COOH}]_0 kt \quad (\text{P.2.70})$$

Având datele din tabel și relația (P.2.68), se pot calcula concentrațiile $[\text{OH}]$, apoi $\ln \frac{[\text{OH}]}{[\text{COOH}]}$, care se reprezintă grafic în funcție de timp (figura 2.7).

Graficul este o dreaptă a cărei pantă este pozitivă. Astfel, $\frac{1-r}{r} [\text{COOH}]_0 k =$

$$0,0068 \text{ min}^{-1} \text{ și, de aici, } k = \frac{0,0068 \cdot 0,909}{(1-0,909) \cdot 3,808} = 0,017 \text{ kg/mol} \cdot \text{min}.$$

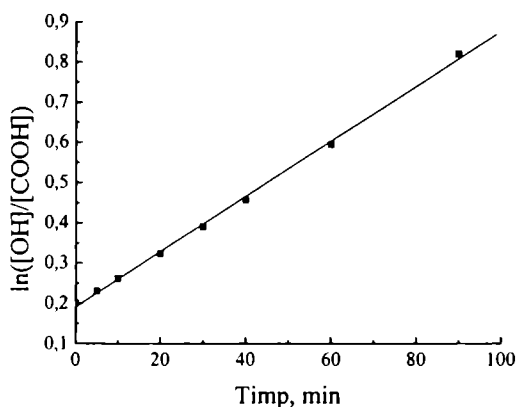


Figura 2.7. Représentarea grafică a ecuației (P.2.70)

2.4.27. Constanta de echilibru $K = \frac{[\text{COO}][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{COOH}][\text{OH}]}$ pentru reacția de esterificare a decametilen glicolului (DMG) și acidului adipic (AA) este la 110°C egală cu unitatea. Ce raport trebuie să existe între cantitatea de apă formată și cantitatea de polimer pentru a se obține o valoare de echilibru a gradului de policondensare $\bar{P}_n = 50$ la 110°C și în condiții de stoechiometrie?

Rezolvare:

Fie y raportul între concentrațiile molare ale apei și grupelor carboxil la echilibru: $y = \frac{[\text{H}_2\text{O}]}{[\text{COOH}]}$. Atunci,

$$K = y \frac{[\text{COO}]}{[\text{OH}]} = y \frac{p[\text{COOH}]_0}{[\text{COOH}]} = y \frac{p[\text{COOH}]_0}{[\text{COOH}]_0(1-p)} = \frac{yp}{1-p} \quad (\text{P.2.71})$$

unde $[\text{COOH}]_0$ reprezintă concentrația inițială a grupelor carboxil, iar p – fracția de grupe carboxil reacționate la echilibru (conversia).

Se știe că în condiții de echimolecularitate $\bar{P}_n = \frac{1}{1-p} = 50$, de unde $p = 0,98$.

Din relația (P.2.71), $y = \frac{1}{50 \cdot 0,98} = 0,0204 \text{ mol/mol}$.

Acesta reprezintă raportul între concentrațiile molare ale apei și polimerului format deoarece, în condiții de echimolecularitate, o moleculă de polimer

conține numai o grupă carboxil nereacționată aflată la un capăt al moleculei de polimer. Pentru a afla raportul în g/g trebuie calculată masa polimerului.

$$M_{um} = \frac{M_{DMG} + M_{AA}}{2} - M_{H_2O} = \frac{174 + 146}{2} - 18 = 142$$

$$\bar{M}_n = M_{um} \cdot \bar{P}_n = 142 \cdot 50 = 7100 \text{ g/mol.}$$

Astfel, (cantitatea de apă)/(cantitatea de polimer) $\frac{0,0204 \cdot 18}{7100} = 5,2 \cdot 10^{-5} \text{ g/g.}$

(În practică este foarte dificil de obținut un raport atât de mic.)

2.4.28. La hidroliza unei poliamide rezistente la temperatură, cu $\bar{M}_n = 24100$, s-au obținut următoarele componente: 39,3% (procente de masă) m-aminoanilină, 59,8% acid tereftalic și 0,9% acid benzoic.

a) Să se calculeze gradul de polimerizare și conversia reacției;

b) Să se scrie formula acestui polimer;

c) Ce efect are dublarea cantității de acid benzoic asupra gradului mediu numeric de polimerizare.

Rezolvare:

a) Considerând 100 g polimer, se poate transforma compoziția procentuală în una molară:

m-aminoanilină ($H_2N-C_6H_4-NH_2$) = $39,3/108 = 0,3639$ moli

acid tereftalic ($HOOC-C_6H_4-COOH$) = $59,8/166 = 0,3602$ moli

acid benzoic (C_6H_5-COOH) = $0,9/122 = 0,0074$ moli

Deoarece raportul molar m-aminoanilină/acid tereftalic este aproximativ 1/1, unitatea structurală a polimerului va fi: $-(HN-C_6H_4-NHCO-C_6H_4-CO-)_n$.

$M_{us} = 238$ și $M_{um} = 119$

$$\bar{P}_n = \frac{\bar{M}_n}{M_{um}} = \frac{24100}{119} = 202,5$$

În cazul în care se introduce un mic exces dintr-un compus monofuncțional (aici acid benzoic), nestoechiometria sistemului se poate calcula utilizând relația:

$$r = \frac{N_{NH_2}}{N_{COOH} + 2N'_{COOH}}$$

unde $N_{NH_2,COOH}$ reprezintă numărul de grupe funcționale amină, respectiv carboxil din compuşii difuncționali, iar N'_{COOH} - numărul de grupe funcționale

carboxil din compusul monofuncțional. Astfel, $r = \frac{2 \cdot 0,3639}{2 \cdot 0,3602 + 2 \cdot 0,0074} =$

0,9899 și $\bar{P}_n = \frac{1+r}{1+r-2rp} = 202,5$ de unde $p = 1,000$.

b) Dacă $\bar{P}_n = 202,5$ înseamnă că o moleculă de polimer conține, în medie, 101 unități structurale și atunci formula polimerului este:



c) Pentru o cantitate dublă de acid bezoic, adică 0,0148 moli, raportul de nestoechiometrie devine:

$$r = \frac{2 \cdot 0,3639}{2 \cdot 0,3602 + 2 \cdot 0,0148} = 0,9704$$

Dacă $p = 1$, $\bar{P}_n = \frac{1+r}{1-r}$ adică, $\bar{P}_n = 66,56$ (mult mai mic decât în primul caz).

2.4.29. Pentru anumite aplicații, nylonul 6,6, obținut prin policondensarea amestecului echimolecular de hexametilen diamină și acid adipic, este dificil de procesat dacă \bar{M}_n depășește 20000. Cât acid acetic pe mol de acid adipic trebuie adăugat astfel încât \bar{M}_n să nu depășească această valoare? (Să se folosească cele 2 abordări posibile ale problemei)

Rezolvare:

a) $M_{us} = 226$ și $M_{um} = 113$

$$\bar{P}_n = \frac{\bar{M}_n}{M_{um}} = \frac{20000}{113} = 177$$

Pentru o conversie foarte mare ($p \sim 1$), raportul de nestoechiometrie ce trebuie utilizat se poate calcula din relația:

$$\bar{P}_n = \frac{1+r}{1-r} = 177, \text{ adică } r = 0,9888$$

Considerând că pentru fiecare mol de acid adipic se adaugă x moli acid acetic, nestoechiometria sistemului este:

$$r = \frac{2}{2 + 2 \cdot x} = \frac{1}{1 + x} = 0,9888, \text{ de unde } x = 0,0113 \text{ moli.}$$

b) Gradul mediu numeric de policondensare depinde de conversie și funcționalitatea medie a sistemului prin relația (2.51), care devine, la conversii apropiate de unitate:

$$\bar{P}_n = \frac{2}{2-f} \quad (\text{P.2.72})$$

De aici, $\bar{f} = 1,9887$.

Pentru amestecurile nestoechiometrice, reactantul aflat în exces nu participă la policondensare și nu trebuie introdus în calculul funcționalității medii a sistemului. Funcționalitatea medie se calculează utilizând relația:

$$\bar{f} = \frac{2N_A}{\sum N_{i0}} \quad (\text{P.2.73})$$

unde N_A reprezintă numărul de grupe funcționale limitative (care nu sunt în exces), iar $\sum N_{i0}$ - numărul inițial de moli de compuși funcționali din sistem.

În cazul de față, grupele amină limitează reacția de policondensare, iar numărul total de moli este: 1 mol de acid adipic, care reacționează cu 1 mol de diamină, plus x moli de acid acetic aflați în exces. Asta înseamnă că \bar{f} este:

$$\bar{f} = \frac{2 \cdot 2}{1 + 1 + x} = \frac{4}{2 + x} = 1,9887, \text{ de unde } x = 0,0114 \text{ moli.}$$

2.4.30. Să se calculeze conversia la care moleculele conținând 100 de unități monomere au cea mai mare fracție gravimetrică în policondensarea unui amestec stoechiometric. Să se obțină, mai întâi, o expresie generală pentru conversia la care fracția gravimetrică prezintă un maxim.

Rezolvare:

Se știe că fracția gravimetrică, w_x , a moleculelor cu x unități monomere depinde de conversia, p , conform relației (2.40). Pentru a determina conversia la care w_x este maximă, trebuie calculată valoarea p la care derivata lui w_x în raport cu p este 0. Derivând ecuația (2.40) se obține:

$$\frac{dw_x}{dp} = x(x-1)(1-p)^2 p^{x-2} - 2x(1-p)p^{x-1} \quad (\text{P.2.74})$$

Egalând relația (P.2.74) cu zero se poate calcula conversia la care fracția gravimetrică a moleculelor cu x unități monomere prezintă maxim, p_m :

$$p_m = \frac{x-1}{x+1} \quad (\text{P.2.75})$$

Înlocuind, $p_m = \frac{100-1}{100+1} = 0,98$

2.4.31. Să se demonstreze că maximumul curbei de distribuție a fracției gravimetrice corespunde, la conversii mari, gradului mediu numeric de polimerizare, \bar{P}_n .

Rezolvare:

Pentru a găsi valoarea gradului de polimerizare x la care w_x prezintă maximum, x_p , trebuie calculată valoarea lui x la care derivata lui w_x în raport cu x este zero. Astfel, din ecuația (2.40) se obține:

$$\left(\frac{dw_x}{dx} \right)_{x=x_p} = \left[(1-p)^2 p^{x-1} + x(1-p)^2 p^{x-1} \ln p \right]_{x=x_p} = 0 \quad (\text{P.2.76})$$

$$\text{sau } \left(p^{x-1} + x p^{x-1} \ln p \right)_{x=x_p} = 0.$$

Cum p este foarte apropiat de 1, $\ln p$ se poate dezvolta în serie astfel:

$$\ln p = \ln(1-q) = -\frac{q}{1} - \frac{q^2}{2} - \frac{q^3}{3} - \dots \quad (\text{P.2.77})$$

unde $p + q = 1$. Termenii superiori ai dezvoltării (P.2.77) se pot neglija, deoarece q este apropiat de 0 și atunci $\ln p = -q = -(1-p)$.

Introducând în relația (P.2.76) se obține:

$$\left[p^{x-1} - x p^{x-1} (1-p) \right]_{x=x_p} = 0 \quad \text{sau} \quad x_p = \frac{1}{1-p} = \bar{P}_n, \text{ ceea ce înseamnă ca la}$$

conversii mari, moleculele corespunzătoare fracției gravimetrice maxime conțin un număr de unități monomere egal cu \bar{P}_n .

2.4.32. În policondensarea amestecului echimolecular de $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2$ și $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$ pentru a se obține nylon-6,6, se știe că au reacționat 99% din grupele carboxilice. Să se calculeze \bar{M}_n , \bar{M}_g și \bar{M}_z pentru amestecul de reacție corespunzător acestei etape.

Rezolvare:

Unitatea structurală este: $-(\text{HN}(\text{CH}_2)_6\text{NHCO}(\text{CH}_2)_4\text{CO})_n$, iar $M_{\text{um}} = 113$

Amestecul fiind echimolecular,

$$\bar{P}_n = \frac{1}{1-p} = \frac{1}{1-0,99} = 100 \quad \text{și} \quad \bar{M}_n = M_{\text{um}} \cdot \bar{P}_n = 113 \cdot 100 = 11300$$

Gradul mediu gravimetric de polimerizare este (vezi problema 1.3.7):

$$\bar{P}_g = \sum w_x x \quad (\text{P.2.78})$$

unde w_x este dat de relația (2.40). Astfel,

$$\bar{P}_g = \sum x^2 p^{x-1} (1-p)^2 = (1-p)^2 \sum x^2 p^{x-1} \quad (\text{P.2.79})$$

Pentru a calcula suma din relația (P.2.79) se procedează astfel:

$$\sum x^2 p^{x-1} = 1 + 4p + 9p^2 + 16p^3 + \dots + n^2 p^{n-1}$$

iar, înmulțit cu p , este:

$$p \sum x^2 p^{x-1} = p + 4p^2 + 9p^3 + 16p^4 + \dots + n^2 p^n$$

Scăzând aceste relații, se obține:

$$(1-p) \sum x^2 p^{x-1} = 1 + 3p + 5p^2 + 7p^3 + \dots - n^2 p^n$$

și înmulțind iar cu p , relația devine:

$$p(1-p) \sum x^2 p^{x-1} = p + 3p^2 + 5p^3 + 7p^4 + \dots - n^2 p^{n+1}$$

Scăzând din nou ultimele două relații, se obține:

$$(1-p)^2 \sum x^2 p^{x-1} = 1 + 2p + 2p^2 + 2p^3 + \dots - n^2 p^{n+1}$$

$$p(1-p)^2 \sum x^2 p^{x-1} = p + 2p^2 + 2p^3 + 2p^4 + \dots - n^2 p^{n+2}$$

Scăzând a doua relație din prima, rezultă:

$$(1-p)^3 \sum x^2 p^{x-1} = 1 + p - n^2 p^{n+2} \quad (\text{P.2.80})$$

sau

$$\sum x^2 p^{x-1} = \frac{1 + p - n^2 p^{n+2}}{(1-p)^3} \quad (\text{P.2.81})$$

Când $n \rightarrow \infty$, $n^2 p^{n+2} \rightarrow 0$ și relația (P.2.81) devine:

$$\sum x^2 p^{x-1} = \frac{1+p}{(1-p)^3} \quad (\text{P.2.82})$$

Înlocuind în (P.2.79), \bar{P}_g va fi:

$$\bar{P}_g = \frac{1+p}{1-p} \quad (\text{P.2.83})$$

Când $p = 0,99$, $\bar{P}_g = \frac{1+0,99}{1-0,99} = \frac{1,99}{0,01} = 199$ și $\bar{M}_g = M_{um} \cdot \bar{P}_g = 22487$.

Gradul de polimerizare de ordin z este dat de relația:

$$\bar{P}_z = \frac{\sum w_x x^2}{\sum w_x x} \quad (\text{P.2.84})$$

sau, folosind ecuația (2.40),

$$\bar{P}_z = \frac{\sum x^3 p^{x-1}}{\sum x^2 p^{x-1}} \quad (\text{P.2.85})$$

Similar cu suma din ecuația (P.2.79), se poate arăta că:

$$\sum x^3 p^{x-1} = \frac{1 + 4p + p^2}{(1-p)^4} \quad (\text{P.2.86})$$

atunci când $n \rightarrow \infty$ și $p < 0$.

Introducând relațiile (P.2.82) și (P.2.86) în expresia lui \bar{P}_z , se obține:

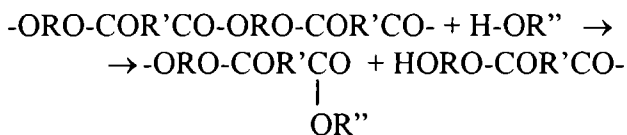
$$\bar{P}_z = \frac{1 + 4p + p^2}{(1-p)^4} \frac{(1-p)^3}{1+p} = \frac{1 + 4p + p^2}{(1+p)(1-p)} \quad (\text{P.2.87})$$

adică $\bar{P}_z = \frac{1 + 4 \cdot 0,99 + (0,99)^2}{(1 + 0,99)(1 - 0,99)} = 298,5$ și $\bar{M}_z = M_{um} \cdot \bar{P}_z = 33730$.

2.4.33. Poli(decametilen adipatul) cu $\bar{P}_n = 190$ și având grupe terminale numai de tip hidroxilic a fost supus alcoolizei cu 5% (din masa sa) (a) etilen glicol și (b) n-octil alcool în prezența catalizatorului extern (acid p-toluen sulfonic) până când nu mai există variație de vâscozitate. Să se calculeze \bar{P}_n al amestecului. Se presupune o reactivitate egală a grupelor funcționale.

Rezolvare:

Grupele hidroxil pot scinda grupele esterice din lanțul unei macromolecule conform reacției de mai jos:



La fel va reacționa și poli(decametilen adipatul).

a) 100 g polimer reacționează cu 5 g etilen glicol, rezultând, în final, macromolecule mai scurte. Dintre acestea, o parte primesc încă o unitate monomeră de la etilen glicol, iar o altă parte, mult mai mică, nu primesc (vezi

reacția de mai sus). Macromoleculele mici rezultate au la ambele capete grupe hidroxil.

Structura unei macromolecule este:

$\text{HO}-((\text{CH}_2)_{10}-\text{OCO}-(\text{CH}_2)_4-\text{COO}-)_{189}(\text{CH}_2)_{10}-\text{OH}$, iar masa moleculară medie numerică este $\bar{M}_n = 189 \cdot 142 + 140 + 34 = 27012 \text{ g/mol}$.

Numărul de moli de grupe hidroxil din sistem este: $2 \cdot \frac{100}{27012} + 2 \cdot \frac{5}{62} = 0,1686$

moli. Cum grupe hidroxil există la ambele capete, rezultă că în sistem există $0,1686/2 = 0,0843$ moli macromolecule mai mici. Aceasta înseamnă că din $100/27012 = 0,0037$ moli macromolecule inițiale, rezultă $0,0843$ moli molecule mai mici. Sau o macromoleculă conduce la $0,0843/0,0037 = 22,78$ macromolecule mici. Dintre acestea numai una are $\bar{P}_n = 190/22,78 = 8,34$, celelalte $21,78$ primesc în plus o unitate monomeră de la etilen glicol și vor avea $\bar{P}_n = 8,34 + 1 = 9,34$.

În final, \bar{P}_n al amestecului este (vezi problema 1.3.7):

$$\bar{P}_n = \frac{21,78}{22,78} \cdot 9,34 + \frac{1}{22,78} \cdot 8,34 = 9,3$$

b) Dacă alcooliza se realizează cu n-octil alcool, o macromoleculă inițială va conduce la un număr de macromolecule mai mici, cu grupă hidroxil doar la un capăt și o macromoleculă mică cu grupe hidroxil la ambele capete.

Numărul de moli de grupe hidroxil din sistem este: $2 \cdot \frac{100}{27012} + \frac{5}{130} = 0,0458$

moli. Aceste grupe hidroxil revin la $100/27012 = 0,0037$ moli macromolecule cu grupe hidroxil la ambele capete și $0,0384$ moli macromolecule cu o grupă hidroxil la unul dintre capete. Prin urmare, o macromoleculă se va scinda în $0,0384/0,0037 = 10,38$ macromolecule cu un capăt hidroxilic și o macromoleculă cu ambele capete hidroxilice, în total $11,38$ macromolecule mici. Cele $10,38$ macromolecule au în plus o unitate monomeră de la n-octil alcool, spre deosebire de cea cu ambele capete hidroxilice. Aceasta din urmă va avea, deci, $\bar{P}_n = \frac{190}{11,38} = 16,69$, iar celelalte $10,38$ au $\bar{P}_n = 16,69 + 1 = 17,69$.

În final, \bar{P}_n al amestecului este: $\bar{P}_n = \frac{10,38}{11,38} \cdot 17,69 + \frac{1}{11,38} \cdot 16,69 = 17,6$.

2.4.34. Sinteza poli(etilen tereftalatului) s-a efectuat prin reacția unui mol de dimetil tereftalat și 2 moli de etilen glicol. Să se calculeze: a) \bar{P}_n ; b) \bar{P}_g ; c) indicele de polidispersie a produsului dacă toate grupele metil au fost implicate în realizarea legăturilor esterice între glicol și tereftalat; d) fracțiile molare și

gravimetrice ale monomerului, trimerului și pentamerului în amestecul de reacție.

Rezolvare:

Se consideră $A = -\text{COOCH}_3$ și $B = -\text{OH}$

a) Raportul de nestoechiometrie este $r = 1/2$. Dacă este vorba de conversia completă a grupelor metilenice atunci, conform relației (2.45),

$$\bar{P}_n = \frac{1+r}{1-r} = \frac{1,5}{0,5} = 3$$

$$\text{b) } \bar{P}_g = \sum w_x x$$

Dar $w_x = \frac{N_x M_x}{\sum N_x M_x} = \frac{N_x \cdot x \cdot M_{\text{um}}}{N_0 M_{\text{um}}}$, unde N_x reprezintă numărul de molecule

(sau moli) cu x unități monomere, M_x – masa moleculară a moleculelor respective, M_{um} – masa unității monomere, iar N_0 – numărul de molecule (moli) de monomer inițiale. N_x este dat de fracția molară a speciilor cu x unități monomere (n_x) înmulțită cu numărul total de molecule (moli) obținute în urma reacției (N). Astfel,

$$w_x = \frac{n_x \cdot N \cdot x}{N_0} \quad (\text{P.2.88})$$

Fracția molară a moleculelor cu x unități monomere este, însă, egală cu probabilitatea ca o moleculă aleasă la întâmplare să conțină x unități monomere. Cum grupele B sunt în exces, înseamnă că toate moleculele se vor termina cu aceste grupe și nu vor putea conține decât un număr impar de unități monomere. Probabilitatea ca o grupă A să fie reacționată este, în acest caz, 1 (adică, $p = 1$), iar probabilitatea ca o grupă B să fie reacționată este rp , adică r .

O moleculă formată din 5 unități monomere va avea următoarea structură:

B-BA-AB-BA-AB-B

Începând din stânga, probabilitatea ca lanțul să înceapă cu o grupă de tip B este 1, probabilitatea ca următoarea grupă B să fie reacționată este r , iar probabilitatea de a fi legată de o grupă A este 1, pentru că poate reacționa numai cu A. Grupa A reacționată este urmată obligatoriu de o altă grupă A reacționată cu o altă grupă B (probabilitate 1). Următoarea grupă B are probabilitatea r de a fi reacționată ș.a.m.d. Probabilitatea ca ultima grupă B să fie nereacționată este $(1 - r)$. În final, probabilitatea existenței unei molecule cu 5 unități monomere este:

$$P_5 = 1(r \times 1)(1 \times 1)(r \times 1)(1 \times 1)(1 - r) = r^2(1 - r)$$

La fel, $P_1 = (1 - r)$

$$P_3 = r(1 - r)$$

și $P_x = r^{\frac{x-1}{2}} (1-r)$ unde x este număr impar. De aici,

$$n_x = r^{\frac{x-1}{2}} (1-r) \quad (\text{P.2.89})$$

Introducând în relația (P.2.88), se obține:

$$w_x = \frac{r^{\frac{x-1}{2}} (1-r) \cdot N \cdot x}{N_0} \quad (\text{P.2.90})$$

Dar $\bar{P}_n = \frac{N_0}{N} = \frac{1+r}{1-r}$ și relația (P.2.90) devine:

$$w_x = \frac{r^{\frac{x-1}{2}} (1-r)^2 \cdot x}{1+r} \quad (\text{P.2.91})$$

Definind $x = 2z - 1$, astfel încât, dacă $x = 1, 3, 5, \dots$, atunci $z = 1, 2, 3, \dots$, și \bar{P}_g devine, conform relației (P.2.78),

$$\bar{P}_g = \sum (2z-1)^2 r^{z-1} \frac{(1-r)^2}{1+r} = \frac{(1-r)^2}{1+r} \sum (4z^2 - 4z + 1) r^{z-1} \quad (\text{P.2.92})$$

Desfășcând suma (P.2.92), se obține:

$$\bar{P}_g = \frac{4(1-r)^2}{1+r} \sum z^2 r^{z-1} - \frac{4(1-r)^2}{1+r} \sum z r^{z-1} + \frac{(1-r)^2}{1+r} \sum r^{z-1} \quad (\text{P.2.93})$$

Sumele din relația de mai sus se calculează astfel:

$$\sum r^{z-1} = 1 + r + r^2 + r^3 + \dots + nr^{n-1} \text{ și } r \sum r^{z-1} = r + r^2 + r^3 + r^4 + \dots + nr^n$$

Scăzând cele două sume, rezultă: $(1-r) \sum r^{z-1} = 1 - nr^n$, adică

$$\sum r^{z-1} = \frac{1 - nr^n}{1-r} \quad (\text{P.2.94})$$

Cum $r < 1$ și $n \rightarrow \infty$, $nr^n \rightarrow 0$ și

$$\sum r^{z-1} = \frac{1}{1-r} \quad (\text{P.2.95})$$

La fel se calculează

$$\sum zr^{z-1} = \frac{1}{(1-r)^2} \quad (\text{P.2.96})$$

Introducând (P.2.82), (P.2.95) și (P.2.96) în (P.2.93), se obține:

$$\bar{P}_g = \frac{4(1-r)^2}{1+r} \frac{1+r}{(1-r)^3} - \frac{4(1-r)^2}{1+r} \frac{1}{(1-r)^2} + \frac{(1-r)^2}{1+r} \frac{1}{1-r}$$

și, simplificând,

$$\bar{P}_g = \frac{4}{1-r} - \frac{4}{1+r} + \frac{1-r}{1+r} \quad (\text{P.2.97})$$

$$\text{Acum, } \bar{P}_g = \frac{4}{0,5} - \frac{4}{1,5} + \frac{0,5}{1,5} = 5,67$$

$$\text{c) } u = \frac{\bar{P}_g}{P_n} = \frac{5,67}{3} = 1,89$$

d) Din relația (P.2.89), $n_1 = 0,5$; $n_3 = 0,25$ și $n_5 = 0,125$, iar din relația (P.2.91), $w_1 = 0,167$; $w_3 = 0,25$ și $w_5 = 0,208$.

Aceste valori nu sunt corecte, totuși, decât dacă sunt luate măsuri de protecție deosebite, astfel încât odată cu metanolul eliminat să nu se elimine și etilen glicol, datorită volatilității acestuia. Trimerul și celelalte specii cu mase moleculare mai mari sunt nevolatile.

2.5. Probleme propuse

2.5.1. Folosind relația de la problema 2.4.1, să se discute dependența constantei cinetice de terminare, k_t , de dimensiunea speciei radicalice.

2.5.2. Să se discute motivele pentru care în cazul problemei 2.4.5 se operează cu mărimi cinetice la $t = 0$ (momentul inițial), cum sunt viteza inițială de inițiere, respectiv de propagare.

2.5.3. Stirenul, conținând 0,02% (procente de masă) peroxid de benzoil, a reacționat până s-a consumat întreaga cantitate de inițiator. Dacă în această etapă 22% din monomer a rămas nereacționat, să se calculeze gradul numeric de polimerizare al polimerului format. Se presupune o eficiență de 100% a inițiatorului (adică toate moleculele de monomer sunt consumate pentru formarea polimerului), iar terminarea lanțurilor are loc numai prin cuplare.

Răspuns: 9080

2.5.4. Inițierea unei reacții de polimerizare radicalică în soluție este amorsată 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 concentrația de inițiator necesară acestei polimerizări.

Răspuns: $4 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$

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

Răspuns: $0,08 \text{ mol/l}$

2.5.6. Ce concentrație trebuie să aibă monomerul pentru a asigura obținerea unei lungimi a lanțului cinetic de 500, dacă inițiatorul are concentrația de $4,54 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$, $k_i = 6 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, iar $k_p/k_t^{1/2} = 0,7 (\text{l/mol} \cdot \text{s})^{1/2}$?

Răspuns: $1,65 \text{ mol/l}$

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

Răspuns: 2096

2.5.8. 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?

Răspuns: a) crește de 9 ori; b) scade de 3 ori

2.5.9. 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 $6,25 \cdot 10^{-9} \text{ mol/l} \cdot \text{s}$. Se precizează că nu au loc reacții ale macroradicalilor cu inițiatorul sau cu produsele sale de scindare homolitică.

Răspuns: $2,5 \cdot 10^{-6} \text{ mol/l} \cdot \text{s}$

2.5.10. Polimerizarea unei soluții de monomer vinilic cu concentrația de 1,2 mol/l decurge cu viteza inițială de $2,2 \cdot 10^{-6}$ mol/l·s, la o viteză de inițiere, la momentul inițial, de $8,3 \cdot 10^{-10}$ mol/l·s, concentrația solventului fiind de 12,4 mol/l, iar a inițiatorului de $8 \cdot 10^{-3}$ mol/l. 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, solvent și inițiator revin la 10^6 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.

Răspuns: a) $v_{tr,M} = 2,31 \cdot 10^{-10}$ mol/l·s, $v_{tr,S} = 2,16 \cdot 10^{-10}$ mol/l·s,

$$v_{tr,I} = 4,8 \cdot 10^{-12} \text{ mol/l} \cdot \text{s}; \text{ b) } n_{tr,M} = 105, n_{tr,S} = 98, n_{tr,I} = 2;$$

$$\text{c) } \bar{P}_n = 1980$$

2.5.11. Să se deducă dependența fracției de molecule ce se formează în terminarea prin disproporționare și transfer de lanț, α_d , în funcție de: lungimea medie a lanțului cinetic, $\bar{\nu}$, fracția de radicali ce se întrerup prin disproporționare, λ_d , constanta de transfer la monomer, C_M , la solvent, C_S , la inițiator, C_I , concentrația monomerului, a solventului și a inițiatorului.

$$\text{Răspuns: } \alpha_d = \frac{\frac{2\lambda_d}{\bar{\nu}} + C_M + C_S \frac{[S]}{[M]} + C_I \frac{[I]}{[M]}}{\frac{1 + \lambda_d}{\bar{\nu}} + C_M + C_S \frac{[S]}{[M]} + C_I \frac{[I]}{[M]}}$$

2.5.12. Să se calculeze fracția de molecule ce se obțin prin cuplarea radicalilor liberi, dacă $k_p = 6,6 \cdot 10^3$ l/mol·s, $k_t = 3,6 \cdot 10^7$ l/mol·s, $v_i = 7,5 \cdot 10^{-9}$ mol/l·s, 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, a solventului - 6,4 mol/l, iar inițiatorul nu intră în reacții de transfer de lanț.

Răspuns: 0,05 sau 5 %

2.5.13. Polimerizarea în masă a stirenului se realizează la 60°C prin adăugarea de 2% (procente de masă) peroxid de benzoil. Să se calculeze concentrația speciilor radicalice, $[R^*]$, și viteza de propagare în faza inițială a polimerizării,

dacă se cunosc: $k_p = 176 \text{ l/mol} \cdot \text{s}$, $k_t = 72 \cdot 10^6 \text{ l/mol} \cdot \text{s}$ (presupunând că terminarea are loc doar prin cuplare), $fk_d = 1,92 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ și densitatea stirenului = $0,908 \text{ g/cm}^3$.

Răspuns: $[R^\bullet] = 4,5 \cdot 10^{-8} \text{ mol/l}$; $v_p = 6,9 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l} \cdot \text{s}$

2.5.14. La polimerizarea în masă a stirenului cu diferite concentrații de peroxid de benzoil, la 60°C , s-au obținut următoarele rezultate:

$[I]$, mol/l	$v_p \cdot 10^6$, mol/l · s	\bar{M}_n
0,0001265	5,027	800774
0,0002525	6,888	714737
0,000500	9,111	641264
0,001010	12,944	485738
0,0200	56,388	121750
0,0400	112,222	53052

a) Să se calculeze \bar{P}_n pentru fiecare produs;

b) Presupunând că terminarea are loc numai prin cuplare și $C_M = 6 \cdot 10^{-5}$, să se calculeze constanta de transfer la peroxidul de benzoil și constanta vitezei de descompunere a acestuia. Frația de radicali eficienți la inițiere este 0,7.

Răspuns: a) 7700, 6872, 6166, 4671, 1171 și 510; b) $C_I = 0,38$,

$$k_d = 2,53 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$$

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

Răspuns: 1,92

2.5.16. Prin polimerizarea unei soluții 1M de monomer vinilic în prezența a $8 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$ agent de transfer de lanț cu constanta de transfer 1,25 se obține un polimer cu gradul mediu numeric de polimerizare 750. Ce concentrație de agent de transfer de lanț cu constanta 0,98 corespunde scăderii la 500 a gradului de polimerizare?

Răspuns: $1,7 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$

2.5.17. 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.

Răspuns: 1079

2.5.18. 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.

Răspuns: $6,85 \cdot 10^{-4}$

2.5.19. Vitezele inițiale de polimerizare a soluțiilor 10% (procente de masă) stiren în benzen și, respectiv, în tetraclorură de carbon, în prezența a 0,2 moli% inițiator, raportat la concentrația monomerului, sunt identice și egale cu $3,7 \cdot 10^{-7}$ mol/l·s. Constantele vitezelor de propagare și întrerupere a lanțului sunt $1,62 \cdot 10^2$ l/mol·s și, respectiv, $7,3 \cdot 10^7$ l/mol·s. Să se calculeze gradul mediu numeric de polimerizare pentru fiecare dintre situații, dacă valorile constantelor de transfer la monomer, inițiator și solvenți sunt: $8 \cdot 10^{-5}$, $4,9 \cdot 10^{-2}$, $2,3 \cdot 10^{-6}$, respectiv $9 \cdot 10^{-3}$, iar terminarea prin disproporționare nu are loc. (Se cunosc densitățile benzenului, stirenului și tetraclorurii de carbon: 0,88; 0,91 și, respectiv, $1,6$ g/cm³.)

Răspuns: $(\bar{P}_n)_{C_6H_6} = 613,5$ și $(\bar{P}_n)_{C_2Cl_4} = 18$

2.5.20. Știind că energia de activare a reacției de polimerizare radicalică a metacrilatului de metil este 85 kJ/mol, energia de activare a reacției de propagare 19,7 kJ/mol și energia de activare a reacției de terminare 5 kJ/mol, să se calculeze energia de activare a reacției de inițiere. Care este abaterea procentuală, dacă valoarea experimentală este 119,3 kJ/mol?

Răspuns: 135,6 kJ/mol; 13,66 %

2.5.21. Care este variația vitezei reacției de polimerizare radicalică a stirenului, dacă temperatura reacției crește de 80 la 90°C, celelalte condiții rămânând constante? $E_p = 30,5$, $E_i = 64,0$ și $E_t = 8$ kJ/mol.

Răspuns: crește de 1,76 ori

2.5.22. Să se compare capacitatea de polimerizare cationică pentru:

a) etenă, propenă, izobutenă;

b) stiren, α -metilstiren, p-metoxistiren și p-clorstiren.

2.5.23. Să se ordoneze inițiatorii și coinițiatorii de mai jos în ceea ce privește activitatea în inițierea polimerizării cationice a monomerilor:

a) Coinițiatori: apă, acetonă, acid clorhidric, metanol, acid acetic, fenol și nitroetan

b) Inițiatori: $AlCl_3$, AlR_3 , $AlRCl_2$ și AlR_2Cl ; AlR_2Cl , AlR_2Br și AlR_2I .

2.5.24. Să se prevadă și să se justifice reactivitatea următorilor monomeri:

a) stiren, 2-vinilpiridină, 3-vinilpiridină și 4-vinilpiridină în polimerizarea anionică;

b) stiren, p-metoxistiren, p-clorstiren și p-metilstiren în polimerizarea cationică.

2.5.25. Să se explice următoarele aspecte observate în polimerizarea cationică:

a) Polimerizarea izobutenei are loc rapid în CH_3Cl , nu și în CH_3I .

b) Olefinele nu pot fi polimerizate în eter etilic, iar polimerizarea eterilor vinilici folosind BF_3OEt_2 decurge mai rapid în hexan decât în eter etilic.

c) În timp ce viteza de inițiere este mărită de creșterea polarității solventului, viteza de propagare poate scădea.

2.5.26. Să se dea o explicație faptului că 1-butena poate fi utilizată în controlul maselor moleculare la polimerizarea cationică a izobutenei.

2.5.27. Într-un experiment de polimerizare anionică, la 60 ml tetrahidrofuran (THF) conținând $3,3 \cdot 10^{-4}$ moli naftilsodiu s-au adăugat 9,2 g stiren. Polimerizarea a decurs la $-80^\circ C$, iar după terminarea reacției (constatată prin măsurători de vâscozitate) s-au mai adăugat 7,7 g monomer în 50 ml solvent. În final au rezultat 16,6 g polimer (conversia este, practic, 100%). Să se calculeze \bar{P}_n al polimerului final.

Răspuns: 985

2.5.28. Să se comenteze rolul jucat de alcoolul metilic în polimerizarea descrisă la problema 2.4.19.

2.5.29. Polimerizarea stirenului în dioxan, la $35^\circ C$, s-a realizat folosind naftilsodiu. Din cantitatea de monomer rezidual și gradul mediu numeric de polimerizare al polimerului, măsurate cu mare acuratețe la doi timpi diferiți și pentru două compoziții diferite monomer (M) – catalizator (CA), s-au obținut datele de mai jos:

Compoziție	Timp, s	Conversie, %	\bar{P}_n
$[M]_0 = 0,31 \text{ M}$ $[CA]_0 = 4 \cdot 10^{-4} \text{ M}$	290	69	1063
$[M]_0 = 1,17 \text{ M}$ $[CA]_0 = 11 \cdot 10^{-4} \text{ M}$	329	90	2079

Să se calculeze constanta generală de propagare și concentrația totală a centrilor activi corespunzători celor două situații.

Răspuns: $[CA] = 4 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$ și $k_p = 10,09 \text{ l/mol} \cdot \text{s}$; $[CA] = 10^{-3} \text{ mol/l}$ și $k_p = 7 \text{ l/mol} \cdot \text{s}$

2.5.30. Constanta aparentă a vitezei de propagare pentru polimerizarea stirenului în THF la 25°C , folosindu-se naftilsodiu, este de $550 \text{ l/mol} \cdot \text{s}$. Știind că monomerul și catalizatorul au concentrațiile inițiale de 156 g/l și, respectiv, $0,03 \text{ g/l}$, să se calculeze viteza inițială de polimerizare și \bar{M}_n a polimerului format în condițiile unei conversii de 100%.

Răspuns: $v_{p0} = 0,164 \text{ mol/l} \cdot \text{s}$, $\bar{M}_n = 1,57 \cdot 10^6 \text{ g/mol}$

2.5.31. Cât sodiu este necesar pentru a prepara 1 kg polistiren cu $\bar{M}_n = 300000$ prin polimerizare anionică? Ce cantitate de apă este suficientă pentru a putea împiedica polimerizarea în acest caz?

Răspuns: $0,153 \text{ g Na}$ și $0,120 \text{ g H}_2\text{O}$

2.5.32. Să se explice de ce polimerizările anionice sunt, în general, mai rapide decât cele radicalice, deși valorile k_p pentru adăugarea speciilor radicalice și a perechilor ionice solvate sunt de același ordin de mărime (macroanionii liberi reacționează mult mai rapid).

2.5.33. Să se indice tipurile de grupe terminale rezultate la polimerizarea anionică a stirenului folosind butil-litliu în THF în cazul utilizării următorilor agenți de terminare: a) benzoat de etil; b) clorură de benzoil; c) bromanilină; d) anhidridă ftalică; e) fosgen; f) sulfură de carbon.

2.5.34. Să se discute, având în vedere structura moleculară a monomerilor, următoarele constatări experimentale:

a) izobutena polimerizează prin mecanism cationic în prezența acizilor Lewis puternici cum este AlCl_3 , dar nu polimerizează prin mecanism radicalic sau anionic;

b) acrilonitrilul este polimerizat industrial prin mecanism radicalic, fiind posibilă și polimerizarea sa prin mecanism anionic. Polimerizarea cationică a acestui monomer nu poate avea loc.

2.5.35. Se știe că halogenurile alifactice (în special clorurile) sunt solvenți folosiți în polimerizările cationice, dar nu pot folosiți în cele anionice. Pe de altă parte, THF – foarte des utilizat ca solvent în polimerizările anionice – nu este indicat în polimerizările cationice. De ce?

2.5.36. Să se dea explicații plauzibile pentru:

a) Masa moleculară a polimerului nu depinde de concentrația inițiatorului în polimerizările ionice, în timp ce în polimerizările radicalice depinde.

b) Vitezele polimerizărilor ionice sunt mai sensibile la efectele solventului decât cele radicalice.

c) În polimerizarea cationică $\bar{P}_n = \bar{v}$, dar în cele radicalice nu este întotdeauna așa.

d) Etil-vinil-eterul polimerizează prin mecanism cationic mai repede decât β -cloretil-vinil-eterul în aceleași condiții.

2.5.37. La copolimerizarea monomerilor M_1 și M_2 se formează un amestec azeotrop atunci când compoziția substratului este de 1 mol M_1 și 3 mol M_2 . Se cunoaște faptul că monomerul M_1 nu homopolimerizează. Polimerul format la conversia de 50%, dintr-un amestec inițial de 4 mol M_1 și 6 mol M_2 , va conține mai mult sau mai puțin M_1 decât polimerul format la o conversie de 1%?

Răspuns: mai mult

2.5.38. Doi esteri acrilici AC_1 și AC_2 au fost copolimerizați cu stiren (S), acrilat de metil (AM) și acetat de vinil (AcV), obținându-se următoarele rapoarte de reactivitate:

M_1	M_2	r_1	r_2
AC_1	S	0,020	2,3
AC_1	AM	0,14	4,4
AC_1	AcV	1,4	0,46
AC_2	S	0,41	1,06
AC_2	AM	0,76	0,69
AC_2	AcV	3,4	0,074

a) Care dintre perechile de comonomeri din tabel pot copolimeriza azeotrop?

b) Să se specifice care dintre esterii acrilici (AC_1 sau AC_2) are k_p mai mare.

c) Stirenul este mai reactiv sau mai puțin reactiv decât AC_1 față

de radicalul AC_1 ? De câte ori?

d) Să se aranjeze S, AM și AcV în ordinea creșterii reactivității față de radicalul AC_1 și față de radicalul AC_2 .

e) Să se aranjeze radicalii proveniți de la S, AM și AcV în ordinea reactivității față de monomerul AC₂.

Răspuns: a) perechea AC₂-AM; b) $k_p(\text{AC}_2) > k_p(\text{AC}_1)$; c) reactivitatea S față de AC₁^{*} este de 50 de ori mai mare decât a monomerului AC₁; d) $S > AM > \text{AcV}^* > \text{AM}^* > S^*$

2.5.39. Se obține copolimerul stirenului (M₁) cu butadiena (M₂) utilizând un amestec de 20 moli% butadienă și 80 moli% stiren. Care este compoziția acestuia în etapa inițială? Se cunosc: $r_1 = 0,78$ și $r_2 = 1,40$.

Răspuns: 75,3% unități monomere de M₁ și 24,7% de M₂

2.5.40. Considerând doi copolimeri, unul obținut când $r_1 = 0,5$ și $r_2 = 2$ și celălalt când $r_1 = 1$ și $r_2 = 0,5$, să se reprezinte grafic dependența fracției de monomer M₁ în copolimer în funcție de fracția de monomer M₁ în substrat pentru ambii copolimeri.

2.5.41. 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.

Răspuns: 1,12 și 0,16

2.5.42. Prin copolimerizarea a 33,3 moli % acrilat de metil cu etil-vinil-eter se obține un copolimer cu un conținut inițial de unități structurale din primul 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.

Răspuns: 3,3 și 0

2.5.43. 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?

Răspuns: 2,0 și 0,5

2.5.44. Să se calculeze lungimea medie a secvenței fiecărui monomer în copolimer la copolimerizarea radicalică a stirenului (M₁) ($f_1 = 0,7$) cu metacrilonitrilul (M₂). Se cunosc $r_1 = 0,37$ și $r_2 = 0,44$.

Răspuns: $\bar{M}_1 = 1,9$, $\bar{M}_2 = 1,2$

2.5.45. 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.

Răspuns: 2, 5, 10, 20, 33,3, 50, 100, 200

2.5.46. Să se arate că pentru reacția de policondensare catalizată extern a unui amestec echimolecular de diacid și diol, timpul necesar pentru a crește conversia de la 98% la 99% este egal cu timpul necesar atingerii conversiei de 98%.

2.5.47. Un amestec nestoechiometric de acid dicarboxilic și glicol, având 20 mol % exces din ultimul monomer și o concentrație a grupelor carboxil de 5,64

Timp, min	[COOH], mol/kg
0	1,24
5	0,78
10	0,52
15	0,38
20	0,27
25	0,20

mol/kg, a fost polimerizat până la esterificarea a 80% din grupele carboxil. Mai departe, amestecul a fost polimerizat în prezența unui catalizator puternic acid, obținându-se datele din tabelul alăturat pentru concentrația grupelor carboxil în

amestecul de reacție în funcție de timp.

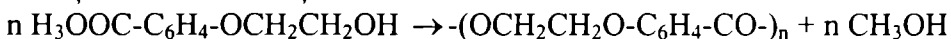
Să se calculeze constanta vitezei de reacție pentru poliesterificarea catalizată extern.

Răspuns: 0,043 kg/mol·min

2.5.48. Să se afle raportul dintre cantitatea (moli) de hexameten diamină și cea de acid adipic necesar pentru a obține o poliamidă cu masa moleculară medie 10000 la o conversie de 99%. Care este identitatea grupelor funcționale terminale ale acestui polimer?

Răspuns: $r = 0,9974$; grupe carboxil

2.5.49. Poli(benzoatul de etilenoxid), un polimer utilizat la fabricarea fibrelor, se obține conform reacției:



Dacă masa polimerului depășește 50000, acesta este prea vâscos pentru scopul urmărit. Cum se poate adapta rețeta de fabricare a polimerului astfel încât \bar{M}_n să nu depășească valoarea indicată? (Rezolvați prin cele două metode posibile.)

Răspuns: se adaugă 0,0033 moli compus monofuncțional de tipul acidului benzoic sau benzoatului de metil

2.5.50. În policondensarea $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$ pentru a obține nylon-11, doar 95% din grupele funcționale au reacționat. Să se calculeze:

- cât monomer (exprimat ca fracție gravimetrică) a rămas în amestecul de reacție;
- fracția gravimetrică a moleculelor având un grad mediu numeric de polimerizare egal cu 100;
- conversia la care moleculele corespunzătoare fracției gravimetrice maxime conțin 100 de unități monomere.

Răspuns: a) 0,25 % (procente de masă); b) 0,156 %; c) $p_{100} = 0,98$

2.5.51. La sinteza unui poliester din 2 moli acid tereftalic (ATF), 1 mol etilen glicol (EG) și 1 mol butilen glicol (BG), reacția a fost întreruptă la o conversie a grupelor carboxilice de 99,5%. Să se calculeze:

- \bar{M}_n și \bar{M}_g ale poliesterului;
- fracțiile molară și gravimetrică ale moleculelor cu 20 unități monomere.

Răspuns: a) $\bar{M}_n = 20600 \text{ g/mol}$, $\bar{M}_g = 41097 \text{ g/mol}$; b) $n_{20} = 0,0045$,
 $w_{20} = 0,00045$

2.5.52. Poli(decameten adipatul) cu $\bar{P}_n = 190$ și cu grupe terminale numai hidroxil a fost preparat utilizând un mic exces de glicol față de acidul dicarboxilic, până când policondensarea a fost completă. Să se calculeze excesul de glicol utilizat.

Răspuns: 0,01061 moli sau 1,061 moli %

2.5.53. Să se calculeze gradul de polimerizare (numărul de unități monomere) al speciilor corespunzător fracției gravimetrice maxime pentru datele din problema 2.4.34.

Răspuns: 3

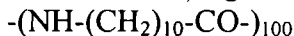
2.5.54. O probă de anhidridă ftalică, impurificată cu 5% (g/g) acid ftalic, este policondensată cu propilen glicol. Care este gradul mediu numeric de polimerizare limită ce se poate obține dacă polimerizarea s-a efectuat în condiții „stoechiometrice”, fără a ține seama de impuritatea prezentă?

Răspuns: 370

2.5.55. Care este masa moleculară a speciilor pentru care fracția gravimetrică este maximă, în policondensarea $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2$ și $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$ (în cantități echimoleculare), la o conversie de 99%?

Răspuns: 11300

2.5.56. Care este fracția gravimetrică a moleculelor cu structura



atunci când 99% din grupele funcționale au reacționat, la obținerea nylonului-11 din $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$?

Răspuns: $w_{100} = 3,7 \cdot 10^{-3}$

2.5.57. Poli(benzoatul de etilenoxid) se obține conform reacției din problema 2.5.49. Care este gradul mediu gravimetric de polimerizare al (a) amestecului de reacție și (b) al polimerului la conversia de 75%?

Răspuns: a) $\bar{P}_g = 7$; b) $\bar{P}_g = 7,4$

2.5.58. Presupunând că pentru sistemul de policondensare prezentat în problema 2.4.34, excesul de glicol a fost îndepărtat, după consumarea tereftalatului de dimetil, prin distilare alături de metanol, să se calculeze, în aceste condiții, \bar{P}_n și \bar{P}_g .

Răspuns: $\bar{P}_n = 5$, $\bar{P}_g = 6,6$

2.5.59. Când conversia unei reacții de policondensare este 99 %, cât monomer mai există în amestecul de reacție, exprimat ca (a) fracție molară și (b) fracție gravimetrică?

Răspuns: a) $n_1 = 0,01$; b) $w_1 = 0,0001$

2.5.60. Care este masa moleculară a moleculelor pentru care fracția gravimetrică este maximă în amestecul de reacție, dacă conversia este de 99 %, la obținerea nylonului-11 din $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$?

Răspuns: 18300

2.5.61. Se consideră sinteza nylonului-6,10 dintr-un amestec stoechiometric de hexametilen diamină și acid sebacic, $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_8\text{COOH}$. Să se calculeze, pentru o conversie de 98% a grupelor carboxilice, (a) \bar{M}_n și \bar{M}_g ale polimerului și (b) suma fracțiilor molare și gravimetrice ale speciilor conținând de la 1 până la 6 unități monomere.

Răspuns: a) $\bar{M}_n = 7050$, $\bar{M}_g = 13959$; b) 0,1141, 0,0079

2.5.62. În polimerizarea decametilen glicolului și acidului adipic în proporții echimoleculare, la 110°C și în prezența unui catalizator extern puternic acid, gradul de polimerizare crește la 40 după 300 min, reacția fiind realizată cu îndepărtarea continuă a apei.

- a) Să se afle constanta de viteză k' definită ca $-d[\text{COOH}]/dt = k'[\text{COOH}][\text{OH}]$.
 b) Presupunând că odată cu îndepărtarea apei de la începutul reacției s-a îndepărtat și 2% din glicolul introdus inițial, dar nu și acid adipic, ce grad de polimerizare maxim se poate atinge în noile condiții?

Răspuns: a) $2,2 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$; b) 99

2.5.63. Un amestec nestoechiometric conține 1 mol glicerină și 5 moli acid ftalic. Poate apărea gelifierea în acest sistem?

Răspuns: Nu. Produsul rezultat are $\bar{P}_n = 2$.

2.5.64. Să se calculeze gradul de avansare a reacției la care are loc gelifierea pentru următoarele amestecuri:

- a) anhidridă ftalică și glicerină în raport molar 1,500:0,980;
 b) anhidridă ftalică, glicerină și etilen glicol în raport molar 1,500:0,990:0,002;
 c) anhidridă ftalică, glicerină și etilen glicol în raport molar 1,500:0,500:0,700.

Răspuns: a) 0,8435; b) 0,8380; c) 0,9310

2.5.65. a) Care sunt gradul mediu numeric de polimerizare și conversia unei reacții de policondensare pentru cantități echimoleculare de diamină și diacid cu constanta de echilibru de 200, dacă nu se îndepărtează apa rezultată?

b) Până la ce valoare trebuie scăzută concentrația apei pentru a obține un grad de polimerizare 100, concentrația inițială a grupelor carboxil fiind 2M?

Răspuns: a) $\bar{P}_n = 15,1$, $p = 0,934$; b) $[\text{H}_2\text{O}] = 4,04 \cdot 10^{-2} \text{ M}$

2.5.66. O-receptură simplă de preparare a unei rășini alchidice conține anhidridă ftalică (1,4 moli), acid oleic (0,9 moli), glicerină (1,35 moli) și etilen glicol (0,5 moli). a) Să se calculeze gradul mediu numeric de polimerizare în cazul în care reacția de esterificare este completă. b) Dacă operatorul care realizează amestecul uită să adauge etilen glicol și dorește ca reacția să fie completă, la ce conversie își va da seama de greșeala făcută?

Răspuns: a) 9,2; b) $p_c = 0,9865$

2.5.67. Poly(hexametilen adipamida) (Nylon 6,6) s-a sintetizat prin condensarea hexametilen diaminei și acidului adipic în raport echimolecular. Să se calculeze echivalentul-gram acid pentru polimerul cu 440 unități structurale.

Răspuns: 99458 g/mol

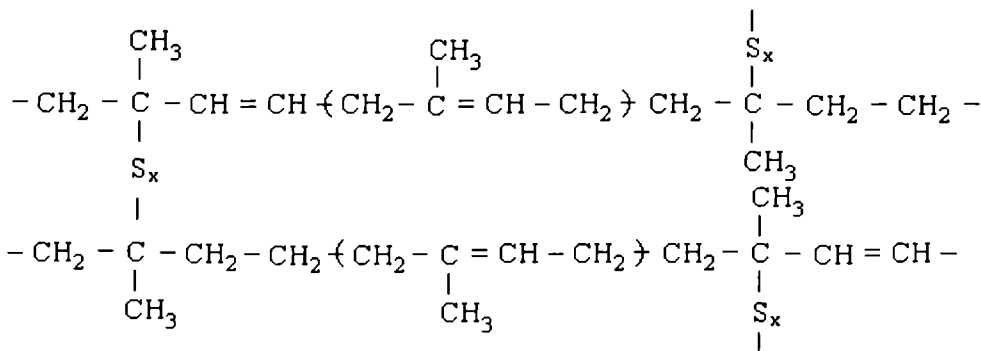
2.5.68. Timpul necesar pentru obținerea unui poliester cu $\overline{M}_n = 60000$, prin policondensare liniară, este de 3 ore. Care este timpul necesar pentru a obține un polimer cu $\overline{M}_n = 100000$, dacă reacția globală urmează o cinetică de ordinul II, concentrațiile grupelor carboxil și hidroxil sunt identice, iar produsul secundar este îndepărtat continuu din sistem.

Răspuns: 5 ore

2.5.69. Un poliester este sintetizat din anhidridă ftalică și propilen glicol. În timp ce glicolul este de puritate înaltă, anhidrida ftalică este impurificată cu 5% (procente de masă) acid ftalic. În ce proporție trebuie amestecate anhidrida impură și glicolul pentru a se obține un poliester cu masă moleculară maximă?

Răspuns: 1,96:1

2.5.70. Presupunând că fiecare legătură intermoleculară produsă prin vulcanizare conține în medie 2 atomi de sulf (vezi figura), să se calculeze conținutul de sulf al cauciucului natural reticulat în proporție de 50%. (Se neglijează sulful care nu face parte din legăturile intermoleculare.)



Răspuns: 19 %

2.5.71. Un cauciuc conține 60% butadienă, 30% izopren, 5% sulf și 5% negru de fum. Dacă fiecare punte de sulf intermoleculară conține în medie 2 atomi, care este densitatea de reticulare obținută prin vulcanizare? (Se presupune că tot sulful este prezent în legături intermoleculare.)

Răspuns: 0,101 sau 10,1 %

3. MICROSTRUCTURA ȘI FLEXIBILITATEA LANȚURILOR MACROMOLECULARE

Compușii macromoleculari se găsesc totdeauna în stări fizice condensate, ca urmare a energiei de coeziune foarte mari pe care aceștia o au. În consecință, caracterizarea completă a polimerilor trebuie să plece de la premisa cunoașterii tăriei interacțiunilor intermoleculare, precum și a structurii și flexibilității lanțurilor macromoleculare individuale.

3.1. Particularitățile structurale ale polimerilor

Microstructura locală a unui lanț polimeric este determinată de tipul de neregularități structurale existente, distribuția unităților monomere de-a lungul lanțului și proporția fiecărui tip de unitate structurală.

Spre deosebire de polimerii de condensare, polimerii de adiție prezintă o serie de neregularități structurale determinate de specificitatea reacțiilor de creștere. Astfel, acești polimeri prezintă mai multe tipuri de asemenea caracteristici structurale, care vor fi prezentate succint în cele ce urmează.

Izomeria structurală este întâlnită atât la homopolimeri, determinată de ramificarea și reticularea catenelor, cât și la copolimeri, ca rezultat al distribuției diferite a unităților monomere.

Izomeria secvențială este determinată de modurile diferite de orientare a unităților monomere substituie asimetric în lanțul macromolecular. Din acest punct de vedere există trei posibilități formale de legare a unităților structurale: cap-coadă, cap-cap și coadă-coadă.

Izomeria sterică sau **stereoizomeria** cuprinde **izomeria optică** și **izomeria geometrică**. În cazul polimerilor vinilici, datorită atomilor de carbon pseudoasimetrici, este posibilă existența configurațiilor **l** și **d** (izomerie optică) cu apariția structurilor izo-, sindio- sau atactice. Configurațiile diferite ale legăturilor duble în compușii polidienici conduc la apariția structurilor **cis** și **trans** (izomerie geometrică), izomerii trans având grad de simetrie ridicat, motiv pentru care pot cristaliza.

3.2. Conformația statistică a lanțurilor macromoleculare individuale

Într-o macromoleculă, ca urmare a agitației termice, se produc rotații mai mult sau mai puțin frânate în jurul legăturilor simple ale unor părți de lanț

(mişcare microbrowniană), cu apariția unui număr imens de izomeri de rotație (conformerii), care dau flexibilitate edificiului macromolecular.

Interacțiunile dintre atomii sau substituenții cei mai apropiați nelegați între ei (substituenții atomilor de carbon vecini din lanțul principal) conduc la conformații mai stabile (cu energie potențială mică) și mai puțin stabile (cu energie potențială maximă). Conformațiile eclipsate sunt cele mai bogate în energie, spre deosebire de cele intercalate, caracterizate de energie internă minimă. Astfel, în polimerii vinilici, cele mai stabile conformații sunt cele trans (anti-intercalată) și gauche (sin-intercalată), existând posibilitatea ca lanțul să fie complet extins – conformație în zig-zag (trans) sau elicoidal (gauche). Dacă ponderea conformerilor trans și gauche este aleatorie, conformația macromoleculară este de ghem.

În cazul moleculelor polimerice cu structură mai complicată (în care atomii de hidrogen sunt substituiți de atomi sau grupe de atomi cu volum mai mare), conformerii cei mai stabili sunt, de asemenea, trans și gauche, însă diferența de energie dintre aceștia, precum și față de conformațiile intercalate, crește. Într-o asemenea situație, rotația în jurul legăturilor C-C din lanțul principal capătă un grad de frânare mărit.

Diferența de energie dintre conformația trans (cea mai săracă în energie) și conformația eclipsată (cea mai bogată în energie) poartă numele de **barieră de rotație internă** sau **potențial de frânare**. Când energia termică furnizată este mai mare decât bariera de rotație, toate conformațiile au probabilitate egală în molecula polimerului, deoarece rotația internă este liberă.

Pentru că forma unei macromolecule este modificată continuu de mișcarea microbrowniană, dimensiunile moleculare trebuie caracterizate prin mărimi medii: **distanță medie dintre capetele lanțului** (\bar{h}) și **rază medie de girație** (\bar{R}_g). Mărimi derivate din acestea sunt distanța pătratică medie dintre capetele lanțului ($\overline{h^2}$) și raza pătratică medie de girație ($\overline{R_g^2}$). Dacă distribuția conformațională este de tip Boltzmann, între $\overline{R_g^2}$ și $\overline{h^2}$ există relația:

$$\overline{R_g^2} = \frac{\overline{h^2}}{6} \quad (3.1)$$

Calculul \bar{h} , care în general este definită ca $(\overline{h^2})^{1/2}$, se poate face pe cale statistică, folosind **modele statistice**, care aproximează comportarea lanțului real.

Modelul lanțului compus complet liber consideră macromolecula ca formată din puncte matematice legate prin vectori cu lungimi fixe dar diferite,

l_i (polimeri heterocatenari), sau fixe și egale, l (polimeri homocatenari) cu orientare oarecare.

Conform acestui model

$$\overline{h_1^2} = n \cdot l_1^2 \quad (3.2)$$

sau

$$\overline{h_1^2} = n \cdot l^2 \quad (3.3)$$

unde $\overline{l_1^2}$ este distanța pătratică medie dintre punctele matematice în cazul lanțului heterocatenar și n – numărul de segmente (vectori) care compun lanțul.

Modelul unghiului de valență sau modelul cu unghiuri de valență fixe și rotație internă liberă conduce pentru un polimer homocatenar la:

$$\overline{h_v^2} = n \cdot l^2 \cdot \frac{1 - \cos \theta}{1 + \cos \theta} \quad (3.4)$$

sau

$$\overline{h_v^2} = n \cdot l^2 \cdot \frac{1 + \cos \theta'}{1 - \cos \theta'} \quad (3.5)$$

unde θ este unghiul de valență, iar θ' – suplementul unghiului de valență. Relațiile (3.4) și (3.5) sunt valabile pentru $\theta \neq 0$ și lanțuri lungi (n mare).

Modelul izomeriei de rotație sau modelul cu unghiuri de valență fixe și rotație internă frânată dă următoarea expresie pentru $\overline{h^2}$:

$$\overline{h_r^2} = n \cdot l^2 \cdot \frac{1 - \cos \theta}{1 + \cos \theta} \cdot \frac{1 + \eta}{1 - \eta} \quad (3.6)$$

unde $\eta = \overline{\cos \varphi}$ este valoarea medie a cosinusului unghiului de rotație frânată, φ .

Corelând relațiile (3.3), (3.4) și (3.6), se observă că $\overline{h_r^2} > \overline{h_v^2} > \overline{h_1^2}$.

Modelul lanțului format din segmente statistice pleacă de la constatarea că în polimerii reali unghiurile de valență au valori fixe, motiv pentru care legăturile σ din lanțul principal nu pot fi considerate unități cinetice independente. Porțiuni mai mari din lanț pot, însă, îndeplini rolul de unități cinetice independente. Dacă fiecărei porțiuni de lanț cu orientare arbitrară i se asociază un vector \vec{b}_i , numit segment statistic, al cărui modul este b_i , atunci

lanțul real poate fi asimilat cu unul compus complet liber din n' vectori \bar{b}_i ($i = 1 \div n'$) și se poate scrie:

$$\overline{h_s^2} = n' \cdot \overline{b_i^2} \quad (3.7)$$

$\overline{b_i^2}$ fiind lungimea pătratică medie a segmentului statistic.

3.3. Probleme rezolvate

3.3.1. Diferența de energie dintre conformațiile gauche și trans în polietilenă este de 3,34 kJ/mol. Să se calculeze raportul dintre numărul de conformații gauche și trans de-a lungul unui lanț la 100, 200 și 300 K.

Rezolvare:

După cum se cunoaște, interacțiunile slabe pe distanță scurtă sunt responsabile de diferitele conformații în lanțurile polimerice. Cele mai stabile (mai sărace în energie) sunt conformațiile trans și gauche, ultimele mai bogate în energie decât primele. Raportul dintre numărul conformațiilor gauche (n_g) și trans (n_t) este dat de o distribuție de tip Boltzmann:

$$\frac{n_g}{n_t} = 2e^{-\Delta\varepsilon/kT} = 2e^{-\Delta E/RT} \quad (P.3.1)$$

$\Delta\varepsilon$ sau ΔE reprezintă diferența de energie, exprimată pe moleculă, respectiv pe mol, dintre cele două stări t-g, k – constanta Boltzmann, R – constanta universală a gazelor, T – temperatura absolută. Factorul 2 apare datorită existenței a două conformații gauche la o rotație completă în jurul unei legături C-C.

Se cunosc: $\Delta E = 3,34 \text{ kJ/mol} = 3,34 \cdot 10^3 \text{ J/mol}$, $R = 8,32 \text{ J/grad.mol}$ și temperaturile absolute T . Relația (P.3.1) devine: $\frac{n_g}{n_t} = 2e^{-3,34 \cdot 10^3 / 8,32T}$

Rezultatele obținute sunt următoarele:

T:	100 K	200 K	300 K
n_g/n_t :	0,036	0,268	0,525

Se observă o creștere a raportului n_g/n_t cu creșterea temperaturii, la temperaturi scăzute conformațiile trans fiind preponderente.

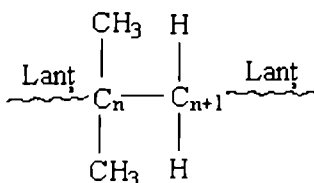
3.3.2. Să se explice de ce molecula de poliizobutenă în forma împachetată strâns are tendința de a reveni la conformația de ghem.

Rezolvare:

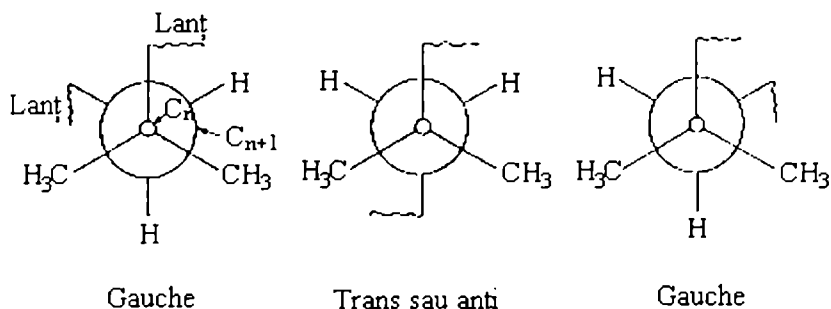
Se poate presupune că starea trans, corespunzătoare conformației cu cea mai compactă împachetare (în zig-zag), este mai stabilă energetic decât gauche sau decât conformația de ghem (amestec trans-gauche). Trecerea de la starea de ghem la cea de zig-zag este caracterizată de:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (\text{P.3.2})$$

unde ΔG , ΔH și ΔS reprezintă variațiile energiei libere, entalpiei și entropiei asociate procesului. Pentru molecula de poliizobutenă, scrisă în forma:



cele trei tipuri de conformații sunt:



Din figură se observă că stările trans și gauche diferă puțin din punct de vedere energetic, motiv pentru care nici o conformație nu este favorizată entalpic. Această constatarea ($\Delta H = 0$) face ca ecuația (P.3.2) să devină:

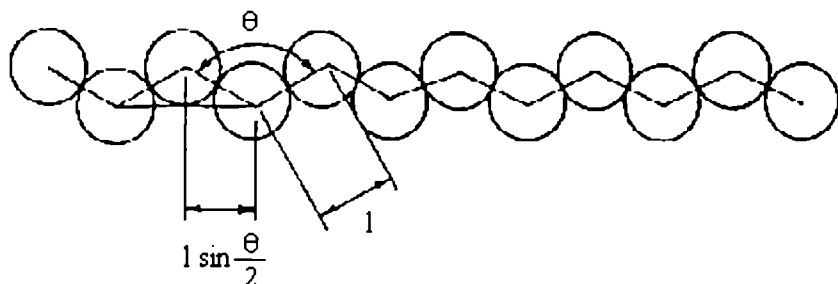
$$\Delta G = -T\Delta S = -T(S_{\text{zig-zag}} - S_{\text{ghem}}) \quad (\text{P.3.2}')$$

Însă $S_{\text{ghem}} > S_{\text{zig-zag}}$, de unde $\Delta S < 0$, iar $\Delta G > 0$, adică este spontan procesul invers, de trecere de la conformația zig-zag la cea de ghem.

3.3.3. Cât de mare este distanța dintre capetele unui lanț de polietilenă liniară (trans), cu masa moleculară $1,5 \cdot 10^5$, comparativ cu lungimea macromoleculei măsurată pe catena principală (conturul moleculei)?

Rezolvare:

Molecula de polietilenă în conformația zig-zag poate fi schematizată simplu:



S-au figurat doar legăturile σ C-C din catena principală, unde l este lungimea legăturii σ ($1,54 \text{ \AA}$), iar θ - unghiul de valență ($109,5^\circ$ - hibridizare sp^3 a atomilor de carbon).

Proiecția lungimii unei legături din lanțul principal pe orizontală (Ox) este $l \sin \frac{\theta}{2}$, astfel încât distanța dintre capete este dată de produsul dintre această lungime și numărul total al acestor proiecții (n).

Din figură se observă că fiecărei grupe $-\text{CH}_2-$ îi corespunde o proiecție $l \sin \frac{\theta}{2}$, exceptând capetele, pentru care grupele sunt $-\text{CH}_3$. Cunoscând masa moleculară, se poate scrie:

$$\overline{M}_n = 2M_{\text{CH}_3} + n'M_{\text{CH}_2} = 2(M_{\text{CH}_2} + 1) + n'M_{\text{CH}_2} = (n'+2)M_{\text{CH}_2} + 2$$

unde $n'+2 = n$. Astfel, $n = \frac{\overline{M}_n - 2}{M_{\text{CH}_2}}$. Cum $\overline{M}_n \gg 2$, $n = \frac{\overline{M}_n}{M_{\text{CH}_2}} = \frac{1,5 \cdot 10^5}{14} =$

10000. Distanța dintre capetele lanțului (h) este, așadar:

$$h = n \cdot l \sin \frac{\theta}{2} = 10000 \cdot 1,54 \cdot \sin \frac{109,5}{2} = 1,54 \cdot 10^4 \cdot 0,817 = 1,258 \cdot 10^4 \text{ \AA}.$$

Conturul macromoleculii este de $10000 \cdot 1,54 \text{ \AA} = 1,54 \cdot 10^4 \text{ \AA}$

3.3.4. Să se calculeze rădăcina pătrată a distanței pătratice dintre capetele lanțului pentru o moleculă de polietilenă liniară cu masa moleculară $1,4 \cdot 10^5$, folosind modelul statistic cu unghiuri de valență fixe. Să se compare valoarea obținută cu cea rezultată din modelul lanțului compus complet liber și cu distanța dintre capetele lanțului complet extins (zig-zag) și să se indice estimarea cea mai realistă.

Rezolvare:

Din problema precedentă se cunosc: $l = 1,54 \text{ \AA}$, $n = 10000$, distanța dintre capetele lanțului complet extins = $1,258 \cdot 10^4 \text{ \AA}$.

Rădăcina pătrată a distanței pătratice medii dintre capetele lanțului compus complet liber se poate obține din relația (3.3). Astfel,

$$\left(\overline{h_l^2}\right)^{1/2} = 10000^{1/2} \cdot 1,54 = 154 \text{ \AA}.$$

Folosind modelul unghiurilor de valență (3.4), se obține:

$$\left(\overline{h_v^2}\right)^{1/2} = 10000^{1/2} \cdot 1,54 \left(\frac{1 - \cos 109,5}{1 + \cos 109,5}\right)^{1/2} = 154 \cdot 2,002^{1/2} = 217,9 \text{ \AA}, \text{ deoarece}$$

$$\theta = 109,5^\circ.$$

Mai realistă este valoarea $\left(\overline{h_v^2}\right)^{1/2}$ obținută cu modelul unghiurilor de valență. Acesta ia în considerație atât încolăcirea macromoleculii, favorabilă entropic (vezi problema 3.3.2), cât și restricțiile datorate unghiurilor de valență fixe.

3.3.5. Un lanț polimeric real este constituit din n legături covalente de lungime l . Acesta poate fi reprezentat printr-un lanț echivalent compus complet liber cu N legături de lungime b și având aceeași distanță dintre capete și aceeași lungime a conturului ca lanțul real. Să se obțină expresiile pentru N și b în funcție de raportul caracteristic C_∞ al polimerului.

Rezolvare:

Pentru o apreciere cât mai realistă a distanței dintre capetele lanțului unei molecule izolate, pe lângă unghiurile de valență fixe, este necesar să se considere și restricțiile de rotație în jurul legăturilor C-C, care sunt datorate interacțiunilor sterice ale substituenților atomilor de carbon învecinați. Astfel, în condițiile enunțate, pentru distanța pătratică medie dintre capetele unei molecule de polimer homocatenar se poate scrie o relație de tip (3.4) modificată:

$$\overline{h_0^2} = \sigma^2 n l^2 \left(\frac{1 - \cos \theta}{1 + \cos \theta}\right) \quad (\text{P.3.3})$$

în care σ este un parametru steric adimensional care arată de câte ori este mai mare $\left(\overline{h_0^2}\right)^{1/2}$ decât $\left(\overline{h_v^2}\right)^{1/2}$. Totodată, aprecierea flexibilității unui lanț este dată de așa-numitul raport caracteristic, C_∞ , definit prin:

$$C_\infty = \frac{\overline{h_0^2}}{\overline{h_l^2}} = \frac{\overline{h_0^2}}{n l^2} \quad (\text{P.3.4})$$

σ și C_∞ sunt mărimi tabelate pentru diferiți polimeri la diferite temperaturi.

Revenind la enunțul problemei, egalitatea distanței dintre capetele lanțului în cele două variante (lanț real – lanț compus liber) este:

$$\overline{h_0^2} = \overline{h_1^2} \quad (\text{P.3.5})$$

sau

$$\overline{h_0^2} = Nb^2 \quad (\text{P.3.5'})$$

În mod analog, conturul în cele două ipostaze respectă egalitatea:

$$nl = Nb \quad (\text{P.3.6})$$

Făcând raportul relațiilor (P.3.6) și (P.3.5'), se obține:

$$b = \frac{\overline{h_0^2}}{nl} = \frac{\overline{h_0^2} \cdot l}{nl^2} = C_\infty \cdot l \quad (\text{P.3.7})$$

Din (P.3.6) rezultă N:

$$N = \frac{nl}{b} = \frac{nl}{C_\infty \cdot l} = \frac{n}{C_\infty} \quad (\text{P.3.8})$$

3.3.6. Să se calculeze volumul ocupat de o moleculă de polistiren cu masa moleculară 10^6 într-un solvent θ la 25°C , considerând că rădăcina pătrată a distanței pătratice dintre capetele lanțului este diametrul unei sfere formate de ghemul polimeric în soluție diluată. Se cunosc: lungimea legăturii C-C = 1,54 Å, unghiul de valență = $109,5^\circ$, factorul steric = 2,3.

Rezolvare:

Calculul $(\overline{h_0^2})^{1/2}$ folosind relația (P.3.3) presupune cunoașterea numărului de legături, n. Pentru că o unitate monomeră conține 2 legături, $n = 2 \times$ gradul de polimerizare (P).

$$P = \frac{M_{\text{polimer}}}{M_M} = \frac{10^6}{104} = 9615, \text{ adică, } n = 19230.$$

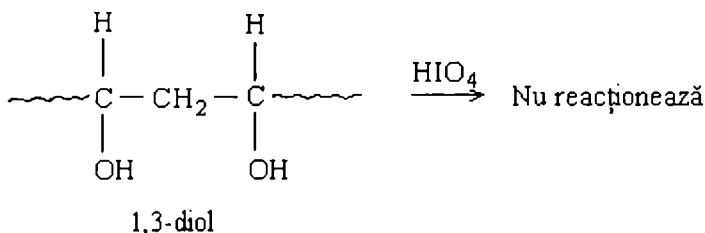
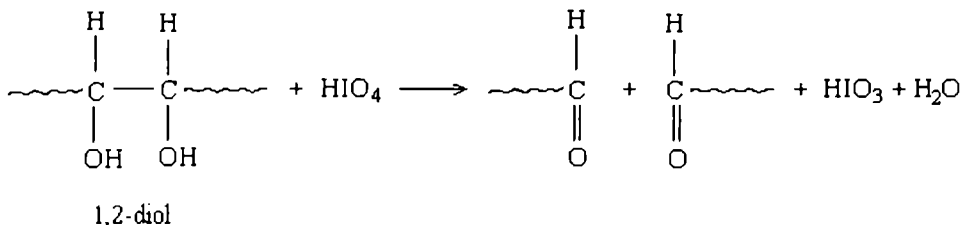
Din relația (P.3.3) rezultă:

$$\begin{aligned} \overline{h_0^2} &= 2,3^2 \cdot 19230 \cdot 1,54^2 \left(\frac{1 - \cos 109,5^\circ}{1 + \cos 109,5^\circ} \right) = 5,29 \cdot 19230 \cdot 2,372 \cdot 2,002 = \\ &= 4,83 \cdot 10^5 \text{ \AA}^2 \end{aligned}$$

Volumul într-un solvent θ este:

$$V = \frac{4\pi}{3} \left[\frac{\left(\frac{h_0^2}{2} \right)^{1/2}}{2} \right]^3 = \frac{\pi}{6} \left(\frac{h_0^2}{2} \right)^{3/2} = 1,76 \cdot 10^8 \text{ \AA}^3 = 1,76 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^3$$

3.3.7. O metodă chimică de determinare a succesiunii cap-coadă sau cap-cap (coadă-coadă) constă în reacția pe care o dau diolii cu acidul periodic:



Poliacetatul de vinil cu $\bar{M}_n = 250000$ a fost hidrolizat bazic, conducând la poli(alcool vinilic). Oxidarea acestuia din urmă cu HIO_4 dă poli(alcool vinilic) cu $\bar{P}_n = 485$. Să se calculeze ponderea procentuală a legăturilor cap-cap și cap-coadă în poli(acetatul de vinil).

Rezolvare:

Unitatea structurală a poli(acetatului de vinil) este: $-\text{[CH}_2\text{-CH(OCOCH}_3\text{)]}_n$

$$M_{\text{um}} = 86, \bar{P}_n = \frac{250000}{86} = 2907.$$

Presupunând că se produce hidroliza completă a grupelor esterice, \bar{P}_n pentru polialcool este tot 2907. Faptul că, după reacția polialcoolului cu HIO_4 , are loc o scădere a \bar{P}_n la 485, înseamnă că, în medie, fiecare moleculă de polialcool cu $\bar{P}_n = 2907$ este scindată în molecule mai mici, cu $\bar{P}_n = 485$. Se obțin dintr-o moleculă mai mare $2907/485 = 6$ molecule mai mici de polialcool. Plecând de la această constatare, se poate spune că există 5 puncte de rupere a moleculei mari în 6 molecule mai mici, adică, în medie, fiecare moleculă mare

de polialcool are 5 legături cap-cap (sau coadă-coadă) din totalul de $(2907 - 1) = 2906$ legături dintre unitățile structurale ale lanțului polimeric.

Ponderea legăturilor cap-cap este: $\frac{5}{2906} \cdot 100 = 0,17\%$, iar a celor cap-coadă:

$$100 - 0,17 = 99,83\%.$$

3.4. Probleme propuse

3.4.1. Reacția polimerului nylon-6,6 cu aldehida formică produce conversia grupelor amidice, $-\text{CONH}-$, din primul polimer în grupe metilolice, $-\text{CON}(\text{CH}_2\text{OH})-$, iar metilarea acestora din urmă în grupe eterice, $-\text{CON}(\text{CH}_2\text{O}-\text{CH}_3)-$. Aceste transformări chimice sunt însoțite de transformarea fibrei (polimerul inițial) într-un material cu proprietăți de elastomer. Să se dea o explicație acestui fapt.

Răspuns: Scade numărul legăturilor de hidrogen intermoleculare

3.4.2. Pentru cis-poliizopren cu masă moleculară mare s-a găsit experimental că $(\overline{h^2})^{1/2} = 2,01 \cdot n^{1/2} \cdot 10^{-10}$ m, unde n este numărul de legături C-C din lanțul real. Dacă lungimea unității structurale este $4,60 \cdot 10^{-10}$ m, să se calculeze lungimea (b) și numărul acestor legături (N) dintr-un lanț echivalent compus liber. Care este numărul de unități structurale ce corespund unei legături în lanțul echivalent compus liber?

Răspuns: $b = 3,51 \cdot 10^{-10}$ m; $N = 1,31 \cdot \overline{P}_n$; 0,76

3.4.3. Să se explice de ce în masa unei probe de polimer amorf dimensiunile mascomoleculelor pot fi considerate ca neperturbate.

3.4.4. Un polimer A conținând m segmente de lungime l_a legate complet liber este legat cu un capăt de unul din capetele altui polimer, B, constituit din n segmente de lungime l_b , legate în același mod. Care va fi distanța pătratică medie a noii molecule?

Răspuns: $\overline{h^2} = m \cdot l_a^2 + n \cdot l_b^2$ sau $(\overline{h^2})^{1/2} = (m \cdot l_a^2 + n \cdot l_b^2)^{1/2}$

3.4.5. a) Să se calculeze $(\overline{h^2})^{1/2}$ și raza medie de rotație pentru o macromoleculă din topitură de polipropenă. Se cunosc: masa moleculară a polimerului = 10^5 , lungimea legăturii C - C = $1,54 \cdot 10^{-8}$ cm, unghiul de valență = $109,5^\circ$ și parametrul steric, $\sigma = 1,6$ la temperatura de 140°C .

b) De câte ori se poate extinde molecula polipropenei?

Răspuns: a) $(\overline{h^2})^{1/2} = 2,4 \cdot 10^{-6}$ cm, $(\overline{R_g^2})^{1/2} = 9,8 \cdot 10^{-7}$ cm; b) $\frac{h_{\text{zig-zig}}}{(\overline{h^2})_{\text{ghem}}^{1/2}} = 25$

3.4.6. În ipoteza asimilării ghemului macromolecular în soluție diluată cu o sferă echivalentă, cu diametrul egal cu rădăcina pătrată a distanței pătratice dintre capetele lanțului, să se compare volumul ocupat de o moleculă de poliizobutenă cu masa moleculară 10^6 în:

a) stare solidă, la 30°C , când $\rho = 0,92$ g/cm³ și

b) în solvent θ .

Se dau: $\sigma = 2$ și lungimea legăturii C-C = 1,54 Å.

Răspuns: a) $1,8 \cdot 10^6$ Å³; b) $2,92 \cdot 10^8$ Å³

3.4.7. Pentru cis-poliizopren, $(\overline{h^2})_c^{1/2} = 2,01 \cdot \sqrt{n}$ Å, iar pentru trans-poliizopren $(\overline{h^2})_t^{1/2} = 2,90 \cdot \sqrt{n}$ Å, în care n este numărul total de legături C-C din fiecare lanț principal. Să se compare rigiditatea celor doi polimeri.

Răspuns: $\frac{(\overline{h^2})_{\text{trans}}^{1/2}}{(\overline{h^2})_{\text{cis}}^{1/2}} = 1,44$

3.4.8. Să se calculeze valorile parametrilor C_∞ și σ pentru cis și trans-poliizopren (vezi datele din problema precedentă), cunoscând că lungimea unei unități structurale este $4,6 \cdot 10^{-10}$ m.

Răspuns: $\sigma_{\text{cis}} = 1,24$; $(C_\infty)_{\text{cis}} = 3,05$; $\sigma_{\text{trans}} = 1,78$; $(C_\infty)_{\text{trans}} = 6,36$

3.4.9. Pentru trans-izopren, $(\overline{h^2})^{1/2} = 2,90 \cdot \sqrt{n} \cdot 10^{-8}$ cm, unde n este numărul total de legături din lanțul real. Lungimea unității monomere este $4,6 \cdot 10^{-8}$ cm. Folosind aceste mărimi, să se calculeze numărul de unități structurale de trans-poliizopren care corespund unei legături din lanțul echivalent compus liber.

Răspuns: 1,59

3.4.10. Să se specifice tipurile de izomeri existenți pentru:

a) polimeri vinilici (de adiție);

b) polimeri dienici (de adiție);

c) polimeri de condensare;

d) copolimeri.

Ce mecanism de polimerizare este responsabil, în mod deosebit, de izomeria structurală a homopolimerilor?

3.4.11. a) Să se calculeze distanța medie dintre capetele unui lanț macromolecular de polistiren în ciclohexan la temperatura camerei, dacă polimerul este constituit din 1000 de unități monomere, iar lungimea medie a segmentului statistic, determinată experimental, este de 5 Å, reprezentând 3,22 legături simple din lanțul principal.

b) Să se compare valoarea obținută cu valorile date de modelul lanțului compus liber și modelul unghiurilor de valență. Să se explice diferențele observate.

Răspuns: a) 124,65 Å; b) 68,88 Å și 97,42 Å

4. SOLUȚII DE POLIMERI

Soluțiile de polimeri sunt sisteme disperse (constituite din mediu de dispersie și fază dispersă) în care componentele sunt **dispersate la nivel molecular**. În consecință, acestea sunt monofazice (la fel ca soluțiile compușilor micromoleculari), dar au câteva trăsături specifice:

- dizolvarea este precedată de îmbibare;
- difuzia în solvent a moleculelor de polimer este lentă;
- vâscozitatea acestor sisteme este mare comparativ cu a soluțiilor compușilor micromoleculari;
- macromoleculele sunt reținute de membranele semipermeabile.

Privind formarea unei soluții ca procesul de amestecare a componentelor – solvent și dizolvat/dizolvați, variația energiei libere Gibbs, la presiune și temperatură constante,

$$G_M = H_M - TS_M \quad (4.1)$$

unde G_M , H_M și S_M sunt mărimile de amestecare molare corespunzătoare, trebuie să fie negativă.

Soluția este **ideală** dacă:

$$H_M = 0 \quad (4.2)$$

și

$$S_M = -R(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2) \quad (4.3)$$

unde x_1 și x_2 sunt fracțiile molare ale solventului și substanței dizolvate.

Soluțiile **reale** pot prezenta trei tipuri de abateri de la idealitate:

- $(H_M)_{\text{real}} = 0$ și $(S_M)_{\text{id}} \neq (S_M)_{\text{real}}$ - soluții **atermice**;
- $(H_M)_{\text{real}} \neq 0$ și $(S_M)_{\text{id}} = (S_M)_{\text{real}}$ - soluții **regulare**;
- $(H_M)_{\text{real}} \neq 0$ și $(S_M)_{\text{id}} \neq (S_M)_{\text{real}}$ - soluții **neregulare**.

Soluțiile ideale respectă legea lui Raoult: presiunea parțială de vapori a fiecărei componente în soluție (p_i) este proporțională cu fracția sa molară:

$$p_i = p_i^0 x_i \quad (4.4)$$

unde p_i^0 este presiunea de vapori a componentei i în stare pură.

Soluțiile reale se abat de la legea lui Raoult, deviațiile care apar fiind:

- **pozitive** ($p_i/p_i^0 > x_i$), când interacțiunile dintre componentele soluției sunt slabe și moleculele au tendință mai mare de a trece în stare de vapori;

- **negative** ($p_i/p_i^0 < x_i$), când interacțiunile dintre componente sunt mari, iar moleculele sunt mai puternic reținute în soluție.

În cazul soluțiilor de polimeri, ca urmare a diferenței mari dintre dimensiunile macromoleculor și moleculelor de solvent, abaterile de la relația (4.4) sunt foarte pronunțate.

4.1. Teoria Flory-Huggins pentru soluții de polimeri

Teoria Flory-Huggins folosește pentru calculul entropiei de amestecare modelul **rețelei cvasi-** sau **pseudocristaline**, propunându-și să explice deviațiile foarte mari ale soluțiilor de polimeri de la legea lui Raoult.

Teoria Flory-Huggins dă pentru entropia de amestecare a N_1 molecule solvent (n_1 moli) cu N_2 molecule de polimer (n_2 moli), $(S_M)_{FH}$, relația:

$$(S_M)_{FH} = -R(n_1 \ln \varphi_1 + n_2 \ln \varphi_2) \quad (4.5)$$

unde R este constanta universală a gazelor, $\varphi_1 = \frac{n_1}{n_1 + xn_2}$ și $\varphi_2 = \frac{xn_2}{n_1 + xn_2}$

sunt fracțiile de volum ale solventului, respectiv polimerului, iar x reprezintă numărul de segmente din care sunt constituite moleculele polimerului, dat de raportul volumelor molare corespunzătoare polimerului (V_2) și solventului (V_1).

Obținerea relației (4.5) urmează o cale destul de laborioasă, punctul de plecare constituindu-l modelul rețelei pseudocristaline (caracterizată de $N_0 = N_1 + xN_2$ locuri, ocupate mai întâi de cele N_1 molecule de solvent și, apoi, pe rând, de cele N_2 molecule de polimer). Rețelei îi corespunde, de asemenea, un număr de coordinare z , cu valoare finită. Folosind ecuația Boltzmann pentru calculul entropiei unui sistem, se obține pentru entropia de amestecare relația simplă:

$$S_M = k \ln \frac{\Omega_{12}}{\Omega_2 \Omega_1} \quad (4.6)$$

unde k este constanta lui Boltzmann, Ω_{12} – probabilitatea termodinamică a soluției, Ω_2 – probabilitatea termodinamică a polimerului în stare amorfă și Ω_1 – probabilitatea termodinamică a solventului, egală cu unitatea (există o singură configurație/aranjare pentru cele N_1 molecule de solvent în stare pură).

În consecință, relația (4.6) devine:

$$S_M = k \ln \frac{\Omega_{12}}{\Omega_2} \quad (4.6')$$

Mărimile Ω_{12} și Ω_2 , evaluate pe baza modelului rețelei pseudocristaline, au expresiile:

$$\Omega_{12} = \frac{1}{N_2!} \left[\frac{z(z-1)^{x-2}}{N_0^{x-1}} \right]^{N_2} \prod_{N=0}^{N_2-1} (N_0 - xN)^x \quad (4.7)$$

$$\Omega_2 = \frac{1}{N_2!} \left[\frac{z(z-1)^{x-2}}{(xN_2)^{x-1}} \right]^{N_2} \prod_{N=0}^{N_2-1} (xN_2 - xN)^x \quad (4.8)$$

Înlocuind (4.7) și (4.8) în (4.6'), se obține $(S_M)_{FH}$ dată de ecuația (4.5).

Considerând soluția atermică ($H_M = 0$), energia liberă de amestecare se scrie:

$$G_M = RT(n_1 \ln \varphi_1 + n_2 \ln \varphi_2) \quad (4.9)$$

unde G_M este energia liberă Gibbs de amestecare a n_1 moli solvent cu n_2 moli polimer.

Mărimile $(\partial G_M / \partial n_1)_{n_2, P, T} = \mu_1 - \mu_1^0$ și $(\partial G_M / \partial n_2)_{n_1, P, T} = \mu_2 - \mu_2^0$ reprezintă energiile libere de diluare, respectiv de dizolvare, prima având expresia:

$$\mu_1 - \mu_1^0 = RT \left[\ln(1 - \varphi_2) + \left(1 - \frac{1}{x} \right) \varphi_2 \right] \quad (4.10)$$

Simbolurile μ_1 , μ_2 și μ_1^0 , μ_2^0 desemnează potențialele chimice ale solventului și polimerului în soluție și, respectiv, în stare pură.

Dacă amestecarea nu este atermică, trebuie să se considere și contribuția termenului entalpic la energia liberă de amestecare. Aceasta este dată de relația obținută pentru soluții regulate, în care, însă, fracția molară a dizolvatului, x_2 , este înlocuită cu fracția de volum, φ_2 :

$$(H_M)_{TFH} = RTn_1\varphi_2\chi \quad (4.11)$$

unde χ este o mărime adimensională, care caracterizează energia de interacțiune polimer-solvent pe moleculă de solvent și se numește **parametrul Flory-Huggins** sau **parametrul de interacțiune polimer-solvent**.

Ținând seama de relația (4.11), energia liberă de amestecare devine:

$$G_M = RT(n_1 \ln \varphi_1 + n_2 \ln \varphi_2 + n_1 \varphi_2 \chi) \quad (4.12)$$

iar mărimea molară parțială de amestecare (energia liberă de diluare), dată de relația (4.10), capătă formă (vezi problema 4.5.2):

$$\mu_1 - \mu_1^0 = RT \left[\ln(1 - \varphi_2) + \left(1 - \frac{1}{x}\right) \varphi_2 + \chi \varphi_2^2 \right] \quad (4.13)$$

Ecuția fundamentală a teoriei Flory-Huggins (4.12) permite explicarea unei serii întregi de proprietăți termodinamice de echilibru ale soluțiilor de polimeri, o parte fiind evidențiate, pe scurt, în subcapitolul 4.3. Cu toate acestea, teoria Flory-Huggins nu dă concordanțe cantitative cu datele experimentale, datorită limitărilor modelului rețelei pseudocristaline și ipotezelor pe baza cărora s-a obținut ecuația Flory-Huggins.

Plecând de la aceste constatări, o consecință imediată și foarte importantă este aceea că în soluțiile diluate de polimeri, moleculele de polimer sunt izolate de zone de solvent pur, astfel că densitatea segmentelor de polimer în rețea este discontinuă. Din punctul acesta de vedere, teoria Flory-Huggins este aplicabilă doar soluțiilor concentrate de polimeri, fiind incompatibilă cu soluțiile diluate.

4.2. Soluții diluate de polimeri

Pentru soluțiile de polimeri care nu sunt atermice, este mai convenabil ca ecuația (4.13) să se scrie:

$$\ln a_1 = \ln(1 - \varphi_2) + \left(1 - \frac{1}{x}\right) \varphi_2 + \chi \varphi_2^2 \quad (4.14)$$

știind că:

$$\mu_1 - \mu_1^0 = RT \ln a_1 \quad (4.15)$$

Pentru soluțiile diluate $\ln(1 - \varphi_2) \rightarrow 0$ și poate fi dezvoltat în serie Taylor. Substituind φ_i cu $c_i v_i$, unde c_i este concentrația componentei i (exprimată în masă/volum) și v_i – volumul specific al aceleiași componente, relația (4.14) ia forma:

$$\ln a_1 = -V_1 \left[\frac{1}{M_2} c_2 + \left(\frac{1}{2} - \chi \right) \frac{v_2^2}{V_1} c_2^2 + \frac{v_2^3}{3V_1} c_2^3 + \dots \right] \quad (4.16)$$

sau

$$\ln a_1 = -V_1(A_1c_2 + A_2c_2^2 + A_3c_2^3 + \dots) \quad (4.17)$$

în care V_1 este volumul molar al solventului, $A_1 = 1/M_2$ este primul coeficient virial, $A_2 = \left(\frac{1}{2} - \chi\right) \frac{v_2^2}{V_1}$ - al doilea coeficient virial, $A_3 = \frac{v_2^3}{3V_1}$ - al treilea coeficient virial și M_2 - masa molară a polimerului.

Din ecuația (4.17) rezultă semnificația celui de-al doilea coeficient virial, A_2 : măsura interacțiunii polimer-solvent. Dacă $A_2 = 0$, $\chi = 1/2$ și relația (4.17) se simplifică, iar măsurătorile sunt ușor de interpretat. O astfel de soluție se numește **pseudoideală**, diferența față de cele ideale constând în aceea că la ultimele activitatea este egală cu fracția molară.

Întrucât, potrivit teoriei Flory-Huggins, χ este invers proporțional cu temperatura, $A_2 = 0$ la o anumită valoare a temperaturii, specifică sistemului polimer-solvent studiat. Factorul $\left(\frac{1}{2} - \chi\right)$ din ecuația (4.16), care provine din

dezvoltarea în serie a $\log(1-\varphi_2)$ (componenta 1/2) și a considerării efectului entalpic (parametrul χ), exprimă interacțiunea polimer-solvent în situația unei distribuții statistice a segmentelor de polimer în soluție. Dacă efectul entalpic este considerabil, atunci distribuția nu mai este statistică, existând contacte mai favorabile energetic decât altele. Astfel, entropia de amestecare nu va mai putea fi dată de relația (4.5).

Flory și Krigbaum au considerat în locul valorilor particulare ale componentei entropice (1/2) și entalpice (χ) din factorul $\left(\frac{1}{2} - \chi\right)$ mărimile mai generale: ψ (termenul entropic sau parametrul entropiei de diluare) și κ (termenul entalpic sau parametrul entalpiei de diluare), ultimul dependent de temperatură. Este convenabil să se exprime parametrul κ în forma $\kappa = \psi\theta/T$, situație în care rezultă:

$$\frac{1}{2} - \chi = \psi - \kappa = \psi \left(1 - \frac{\theta}{T}\right) \quad (4.18)$$

iar cel de-al doilea coeficient virial se scrie:

$$A_2 = \psi \left(1 - \frac{\theta}{T}\right) \frac{v_2^2}{V_1} \quad (4.19)$$

Substituind (4.19) în (4.16) și reținând doar primii doi termeni ai dezvoltării (soluții diluate), se obține:

$$\ln a_1 = -V_1 \left[\frac{1}{M_2} c_2 + \psi \left(1 - \frac{\theta}{T} \right) \frac{v_2^2}{V_1} c_2^2 \right] \quad (4.20)$$

În relațiile (4.18), (4.19) și (4.20), mărimea θ are dimensiuni de temperatură și poartă numele de **temperatură theta** (θ) sau **Flory**. La $T = \theta$, $A_2 = 0$, iar soluția devine pseudoideală, solventul - în aceste condiții - fiind numit **solvent θ** .

Temperatura θ este folosită pentru descrierea comportării soluțiilor de polimeri, printre care și cea hidrodinamică, întrucât în condiții θ lanțul macromolecular se comportă ca un ghem statistic ideal, cu dimensiuni neperturbate.

Completările aduse teoriei Flory-Huggins pentru a-i extinde valabilitatea și asupra soluțiilor diluate de polimeri, nu au dus la rezultate satisfăcătoare. În soluții diluate trebuie considerate interacțiunile dintre un număr mic de molecule de polimer, probabilitatea interacțiunii simultane a unui număr foarte mare de molecule fiind neglijabilă.

Pornind de la premisele de mai sus, expresia entropiei de amestecare se obține considerând contribuția polimerului la entropia de amestecare, determinată de numărul de moduri distincte în care macromoleculele se pot plasa în soluție, proporțională cu diferența dintre volumul total al sistemului și volumul exclus al macromoleculelor existente în soluție. Pe baza modelului volumului exclus și presupunând că macromoleculele sunt sfere compacte, S_M are forma:

$$S_M = kN_2 \left[\ln C \cdot V - \ln N_2 - (N_2 - 1) \frac{u}{2V} + 1 \right] \quad (4.21)$$

unde C este o constantă, $V = n_1 V_1 + n_2 V_2$ - volumul total al sistemului, u - volumul molecular exclus, iar N_2 - numărul de molecule de polimer. Dacă efectul entalpic este neglijabil, G_M va fi:

$$G_M = -kTN_2 \left[\ln C \cdot V - \ln N_2 - (N_2 - 1) \frac{u}{2V} + 1 \right]$$

Știind că $\left(\frac{\partial G_M}{\partial n_1} \right)_{n_2, P, T} = \mu_1 - \mu_1^0$, conform ecuației (4.15), se obține:

$$\ln a_1 = -V_1 \left(\frac{c_2}{M_2} + \frac{uN_A}{2M_2^2} c_2^2 \right) \quad (4.22)$$

unde uN_A este volumul molar exclus al polimerului. Comparând (4.22) cu (4.17), se poate scrie pentru al doilea coeficient virial:

$$A_2 = \frac{uN_A}{2M_2^2} \quad (4.23)$$

Această ultimă relație arată că, în cazul soluțiilor diluate de sfere compacte, al doilea coeficient virial scade cu creșterea masei moleculare a polimerului, constatare observată experimental. Observația menționată nu reiese din teoria Flory-Huggins, cu toate adaptările făcute pentru soluții diluate (relația 4.19 indică independența A_2 de M_2).

Teoria volumului exclus pentru soluții diluate de sfere compacte este valabilă în puține cazuri, cu atât mai mult cu cât ghemurile macromoleculare nu sunt compacte, molecula propriu-zisă ocupând doar câteva procente din întregul volum al ghemului. Nu este, însă, nici locul și nici scopul acestei prezentări succinte de a analiza și expune mai pe larg această problematică.

4.3. Metode de studiu al soluțiilor de polimeri

Proprietățile termodinamice ale soluțiilor de polimeri la echilibru sunt complet determinate dacă se cunosc potențialele chimice (sau activitățile) ale celor două componente ale amestecului binar. Pentru că $\mu_1 - \mu_1^0 = (\partial G_M / \partial n_1)_{n_2, P, T}$ și $\mu_2 - \mu_2^0 = (\partial G_M / \partial n_2)_{n_1, P, T}$, este suficient să se cunoască fie $\Delta\mu_1$, fie $\Delta\mu_2$.

4.3.1. Echilibre de fază în solvenți slabi

Cunoscând că A_2 este o măsură a interacțiunii polimer-solvent, $A_2 > 0$ atunci când contactele polimer-solvent sunt mai favorabile energetic decât cele polimer-polimer și solvent-solvent, iar $A_2 < 0$ dacă mai favorabile sunt contactele polimer-polimer și solvent-solvent în detrimentul celor polimer-solvent (apare separarea de faze). Rezultă că la temperatura θ ($A_2 = 0$) sistemul se află în apropierea separării de faze și că un solvent este bun dacă $\chi < 1/2$, și slab dacă $\chi > 1/2$ (relația 4.16).

La separarea de faze, condițiile de echilibru pentru cele două faze ale sistemului binar se scriu:

$$\mu'_1 = \mu''_1 \quad \text{sau} \quad \Delta\mu'_1 = \Delta\mu''_1 \quad (4.24)$$

$$\mu'_2 = \mu''_2 \quad \text{sau} \quad \Delta\mu'_2 = \Delta\mu''_2 \quad (4.25)$$

indicațiile ' și '' referindu-se la faza diluată, respectiv concentrată. Teoria Flory-Huggins prevede apariția separării de faze pentru soluțiile endoterme ($\chi > 0$). Astfel, la valori χ mici, potențialul chimic al solventului scade monoton cu creșterea fracției de volum a polimerului (relația 4.13), ceea ce indică miscibilitate completă polimer-solvent pe întreg domeniul de concentrații. Dacă valoarea χ crește (fie datorită scăderii temperaturii, fie ca urmare a modificării naturii solventului), există un punct critic, caracterizat de χ_{cr} , pentru care ecuația (4.13) nu mai arată o dependență monotonă și la care se produce separarea de faze. În apropierea separării de faze, sistemul este caracterizat de fracția de polimer critică, φ_{2cr} . Mărimile χ_{cr} și φ_{2cr} se obțin din condițiile de punct critic:

$$\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial \varphi_2} \right)_{T,P} = \left(\frac{\partial^2 \mu_1}{\partial \varphi_2^2} \right)_{T,P} = 0 \quad (4.26)$$

Din acestea se obțin (vezi problema 4.5.19):

$$\chi_{cr} = \frac{1}{2} + \frac{1}{x^{1/2}} + \frac{1}{2x} \quad (4.27)$$

$$\varphi_{2cr} = \frac{1}{1 + x^{1/2}} \quad (4.28)$$

De asemenea, la punctul critic, ținând seama de relațiile (4.18), (4.27) și (4.28), se poate scrie:

$$\frac{1}{T_{cr}} = \frac{1}{\theta} \left[1 + \frac{1}{\psi} \left(\frac{1}{x^{1/2}} + \frac{1}{2x} \right) \right] \quad (4.29)$$

unde T_{cr} se numește temperatura de solubilitate critică superioară a sistemului polimer-solvent (vezi problema 4.5.19).

Din ultima relație se observă că θ are semnificația unei temperaturi critice de miscibilitate pentru o soluție de polimer cu masa moleculară infinită.

Ecuatiile de mai sus, datorită modelului extrem de simplu pe care s-a fondat întreaga teorie Flory-Huggins, cu toate completările aduse ulterior, nu dau decât o concordanță calitativă cu datele experimentale.

4.3.2. Proprietăți coligative

Proprietățile coligative ale soluțiilor de polimeri se pot constitui, practic, în tot atâtea metode de studiu.

Măsurători de presiuni relative de vapori. După cum s-a arătat anterior, soluțiile de polimeri prezintă deviații mari de la legea lui Raoult. Pentru soluții neideale (care nu respectă legea lui Raoult), ecuația (4.4) se scrie:

$$\frac{p_1}{p_1^0} = a_1 \quad (4.30)$$

Este mai convenabil să se lucreze cu proprietățile termodinamice ale solventului, cu atât mai mult cu cât nu poate fi vorba de presiune de vapori a polimerului (polimerii nu pot exista în stare gazoasă, ci doar condensată).

Corelând (4.14) și (4.30), se obține:

$$\ln a_1 = \ln \frac{p_1}{p_1^0} = \ln(1 - \varphi_2) + \left(1 - \frac{1}{x}\right)\varphi_2 + \chi\varphi_2^2 \quad (4.30')$$

Dacă se măsoară p_1/p_1^0 pe un anumit domeniu de concentrații de polimer, reprezentarea $\left[\ln \frac{p_1}{p_1^0} - \ln(1 - \varphi_2) - \left(1 - \frac{1}{x}\right)\varphi_2 \right]$ în funcție de φ_2^2 conduce la o dreaptă a cărei pantă este mărimea χ .

Crioscopia. Într-o soluție de polimer, punctul de congelare a solventului (T_{csol}) este mai coborât decât punctul său de congelare în stare pură (T_c^0). Scăderea punctului de congelare a solventului ($\Delta T_c = T_{\text{csol}} - T_c^0$) depinde de potențialul său chimic, sau de activitatea acestuia, prin relația:

$$\ln a_1 = \frac{\mu_1 - \mu_1^0}{RT_c^0} = -\frac{\Delta H_c^0}{R(T_c^0)^2} \cdot \Delta T_c = \frac{\Delta H_t^0}{R(T_c^0)^2} \cdot \Delta T_c \quad (4.31)$$

unde $\Delta H_c^0 = -\Delta H_t^0$ este căldura latentă de congelare a solventului pur, iar ΔH_t^0 - căldura latentă de topire a aceluiași solvent.

Dacă din (4.30') se scoate expresia parametrului χ :

$$\chi = \frac{\ln \frac{a_1}{1 - \varphi_2} - \left(1 - \frac{1}{x}\right)\varphi_2}{\varphi_2^2} \quad (4.32)$$

combinând (4.31) și (4.32) se poate obține valoarea χ din măsurători crioscopice.

Osmometria. Între presiunea osmotică a unei soluții de polimer (Π) și activitatea solventului soluției (a_1) există relația (vezi problema 4.5.7):

$$\Pi \bar{V}_1 = -RT \ln a_1 \quad (4.33)$$

sau, ținând seama de (4.15):

$$\Pi \bar{V}_1 = -(\mu_1 - \mu_1^0) \quad (4.34)$$

unde \bar{V}_1 este volumul molar parțial al solventului în soluție. Dacă se consideră $\bar{V}_1 = V_1$, iar (4.14) se substituie în (4.33), presiunea osmotică are forma:

$$\Pi = -\frac{RT}{V_1} \left[\ln(1 - \varphi_2) + \left(1 - \frac{1}{x}\right) \varphi_2 + \chi \varphi_2^2 \right] \quad (4.35)$$

Condiția $\bar{V}_1 = V_1$ este valabilă în cazul soluțiilor diluate, când este preferabil să se scrie expresia presiunii osmotice substituind (4.16) în (4.33):

$$\frac{\Pi}{c_2} = RT \left[\frac{1}{M_2} + \left(\frac{1}{2} - \chi\right) \frac{v_2^2}{V_1} c_2 + \frac{v_2^3}{3V_1} c_2^2 + \dots \right] \quad (4.36)$$

unde mărimea Π/c_2 se numește presiune osmotică redusă.

În cazul soluțiilor foarte diluate, din relația (4.36) se pot reține doar primii doi termeni ai dezvoltării, iar reprezentarea dependenței Π/c_2 în funcție de c_2 conduce la o dreaptă din a cărei ordonată la origine și pantă se obțin M_2 și, respectiv, parametrul χ .

În analiza proprietăților termodinamice ale soluțiilor, fiind foarte obișnuită exprimarea activității solventului ($a \ln a_1$) ca serie de puteri ale concentrației de polimer (c_2), și presiunea osmotică se poate exprima în mod similar. Asemenea ecuații, numite ecuații cu coeficienți viriali, sunt, pentru presiunea osmotică:

$$\frac{\Pi}{c_2} = RT \left(\frac{1}{M_2} + A_2 c_2 + A_3 c_2^2 + \dots \right) \quad (4.37)$$

$$\frac{\Pi}{c_2} = \frac{RT}{M_2} + Bc_2 + Cc_2^2 + \dots \quad (4.38)$$

$$\frac{\Pi}{c_2} = \frac{RT}{M_2} \left(1 + \Gamma_2 c_2 + \Gamma_3 c_2^2 + \dots \right) \quad (4.39)$$

unde $\frac{RT}{M_2} = \left(\frac{\Pi}{c_2} \right)_{c_2 \rightarrow 0} = \left(\frac{\Pi}{c_2} \right)_0$. În consecință:

$$\left(\frac{\Pi}{c_2} \right) = \left(\frac{\Pi}{c_2} \right)_0 \left(1 + \Gamma_2 c_2 + \Gamma_3 c_2^2 + \dots \right) \quad (4.39')$$

Din (4.37), (4.38) și (4.39) rezultă: $B = RTA_2 = \frac{RT}{M_2} \Gamma_2$. Se poate observa,

deci, că nu există o singură formă virială în funcție de care se exprimă presiunea osmotică. Adesea, unii autori, nu fac nici o precizare privind forma ecuației viriale folosite, aceasta din urmă putând fi dedusă din unitățile de măsură în care este exprimat cel de-al doilea coeficient virial (A_2, B, Γ_2).

În soluțiile de polimeri cu solvenți buni (pentru care $A_2 > 0$ și are valori semnificative), dependențele $\Pi/c_2 = f(c_2)$, la valori mici ale c_2 , nu mai sunt liniare. Eliminarea acestui inconvenient s-a făcut prin considerarea celui de-al treilea termen al dezvoltării. Astfel, plecând de la ecuațiile (4.39) și (4.39'), între al treilea și al doilea coeficient virial se consideră relația:

$$\Gamma_3 = g\Gamma_2^2 \quad (4.40)$$

unde g este un parametru numeric independent de natura cuplului polimer-solvent, a cărui valoare este determinată de forma macromoleculii (5/8 pentru sfere rigide sau coeficienți mari de expansiune a lanțului și 0 pentru condiții θ). S-a constatat că o bună concordanță cu datele experimentale se obține pentru $g = 0,25$. În aceste condiții, reținând doar primii trei termeni din ecuația (4.39'), se obține:

$$\left(\frac{\Pi}{c_2} \right)^{1/2} = \left(\frac{\Pi}{c_2} \right)_0^{1/2} \left(1 + \frac{\Gamma_2 c_2}{2} \right) \quad (4.41)$$

care permite obținerea unei bune liniarizări a dependenței $(\Pi/c_2)^{1/2} = f(c_2)$.

Dacă sistemul atinge condițiile theta, $\Gamma_2 = 0$ și (4.41) se transformă în relația lui van't Hoff.

4.4. Prevederea solubilității polimerilor

Importanța aplicativă a cunoașterii compatibilității/miscibilității reciproce a componentelor diferitelor sisteme polimer-solvent este imensă.

Pentru un sistem bicomponent A-B, compatibilitatea apare când $F_{AB} > F_{BB}$ și $F_{AB} > F_{AA}$, unde F_{AB} este forța de atracție dintre o moleculă A și o moleculă B, F_{AA} – forța de atracție dintre două molecule A și F_{BB} – forța de atracție dintre două molecule B. Totodată, dacă $F_{AA} > F_{AB}$ și $F_{BB} > F_{AB}$, sistemul A-B este incompatibil, separându-se în două faze: A și B.

Măsura interacțiunii intermoleculare de atracție într-un compus este dată de valoarea energiei sale de coeziune sau de variația energiei interne în procesul de trecere a substanței în stare de vapori. Energia de coeziune a unui lichid este aproximativ egală cu energia sa de vaporizare, iar pentru un solid - cu energia de sublimare. (Se consideră că în fază gazoasă energia de coeziune este zero).

Se definește densitatea energiei de coeziune (DEC) pentru un lichid volatil ca raportul dintre energia molară de coeziune a lichidului (ΔU_v) și volumul său molar (V). Rădăcina pătrată a acestei mărimi a fost denumită de Hildebrand parametru de solubilitate (δ):

$$\delta = \left(\frac{\Delta U_v}{V} \right)^{1/2} = (\text{DEC})^{1/2} \quad (4.42)$$

Dacă se consideră că substanța în stare de vapori are comportare de gaz ideal, (4.42) devine:

$$\delta = \left(\frac{\Delta H_v - RT}{V} \right)^{1/2} \quad (4.43)$$

unde ΔH_v este entalpia molară de vaporizare a lichidului. ΔU_v , ΔH_v și V sunt mărimi termodinamice considerate la 298 K.

Din (4.43) se observă că parametrul de solubilitate al unui lichid volatil poate fi obținut din căldura sa de vaporizare.

Substanțele macromoleculare nu pot exista în stare de vapori (energia de coeziune este mai mare decât energia de descompunere termică a acestora), motiv pentru care trebuie căutate alte căi de obținere a valorii δ . Astfel, ținând seama de relația de definiție a δ (4.42), se poate exprima entalpia molară de amestecare a unei soluții de polimer (H_M) în așa fel încât să fie posibilă evaluarea parametrului de solubilitate al polimerului:

$$H_M = (\delta_1 - \delta_2)^2 \varphi_1 \varphi_2 V_m \quad (4.44)$$

unde δ_1 și δ_2 sunt parametrii de solubilitate ai solventului și polimerului, iar $V_m = (n_1 V_1 + n_2 V_2)/(n_1 + n_2)$ este volumul molar mediu al soluției (vezi problema 4.5.23). Dacă $\delta_1 = \delta_2$, atunci $H_M = 0$, iar dizolvarea este asigurată de factorul entropic. Simplificând, se poate spune că două substanțe se dizolvă una în alta dacă parametrii lor de solubilitate sunt egali sau apropiați.

În cazul substanțelor polare, relația (4.44) nu mai este valabilă, experiența arătând că la parametrii de solubilitate egali sau apropiați dizolvarea reciprocă nu are loc. Este necesar deci să se țină seama de natura interacțiunilor intermoleculare: de dispersie (London), polare (dipol-dipol sau Keesom și dipol-dipol indus sau Debye) și de hidrogen, Hansen a propus o structură tridimensională, sau tricomponentă, a parametrului de solubilitate:

$$\delta^2 = \delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2 \quad (4.45)$$

în care δ_d , δ_p și δ_h sunt componentele datorate interacțiunilor de dispersie, polare și, respectiv, legăturilor de hidrogen ale parametrului δ .

Pomind de la parametrul de solubilitate tricomponent, Hansen a reprezentat într-un sistem spațial rectangular componentele δ_d , δ_p , δ_h pentru diferite perechi polimer-solvent. Păstrând același polimer și alegând diferiți solvenți, astfel încât sistemul să fie miscibil, reprezentarea grafică a punctelor de coordonate $(\delta_{d2}, \delta_{p2}, \delta_{h2})$ și $(\delta_{d1}, \delta_{p1}, \delta_{h1})_i$ conduce la un volum în interiorul căruia sunt conținute toate valorile parametrilor de solubilitate ai solvenților, $(\delta_i)_i$, miscibili cu polimerul dat. Pentru ca volumul să aibă o formă sferică, Hansen a dublat scara componentei δ_d . În consecință, sfera obținută este centrată în punctul de coordonate $(\delta_{d2}, \delta_{p2}, \delta_{h2})$ și este caracterizată de raza R , numită **rază de interacțiune** sau **rază de solubilitate**. Mărimea R este caracteristică fiecărui polimer. În tabelul 4.1 sunt indicați parametrii de solubilitate tricompenenți și raza de interacțiune pentru câțiva polimeri, iar în tabelul 4.2, parametrii de solubilitate tricompenenți ai unor solvenți.

Un solvent (sau amestec de solvenți) este deci, în reprezentarea Hansen, un punct situat față de centrul sferei de solubilitate a polimerului la distanța d , dată de relația:

$$d^2 = 4(\delta_{d1} - \delta_{d2})^2 + (\delta_{p1} - \delta_{p2})^2 + (\delta_{h1} - \delta_{h2})^2 \quad (4.46)$$

Dacă $d < R$, solventul este bun pentru polimerul ales.

Parametrul de solubilitate este o mărime a cărei valoare poate fi obținută atât prin calcul, cât și experimental.

Tabelul 4.1. Parametrii Hansen și raza de interacțiune pentru diferiți polimeri și rășini

Polimer	$\delta_d,$ (cal/cm ³) ^{1/2}	$\delta_p,$ (cal/cm ³) ^{1/2}	$\delta_h,$ (cal/cm ³) ^{1/2}	R, (cal/cm ³) ^{1/2}
Elastomer acrilonitril-butadienă	9,1	4,3	2,0	4,7
Acetat de celuloză	9,1	6,2	5,4	3,7
Rășină epoxidică	10,0	5,9	5,6	6,2
Rășină furfuril alcool	10,4	6,6	6,2	6,7
Nitroceluloză	7,5	7,2	4,3	5,6
Rășină fenolică	11,4	3,2	4,0	9,7
Poliamidă, termoplastică	8,5	-0,9	7,3	4,7
Poliizopren	8,1	0,7	-0,4	4,7
Poli(metacrilat de metil)	9,1	5,1	3,7	4,2
Polistiren	10,4	2,8	2,1	6,2
Poli(acetat de vinil)	10,2	5,5	4,7	6,7
Poli(clorură de vinil)	8,9	3,7	4,0	1,7
Elastomer stiren-butadienă	8,6	1,7	1,3	3,2
Rășină uree-formaldehidă	10,2	4,0	6,2	6,2

Cea mai utilizată metodă semiempirică de **calcul al parametrului de solubilitate** al solvenților se bazează pe corelarea acestei mărimi cu structura, masa moleculară și densitatea substanței micromoleculare. Small a propus obținerea valorii δ pe baza unui set de constante aditive (contribuții de grup), numite constante de atracție molară:

$$\delta = \frac{\rho}{M} \sum_i F_i \quad (4.47)$$

unde $\sum_i F_i$ reprezintă însumarea constantelor de atracție molară pentru toate grupele din structura compusului, ρ - densitatea și M - masa molară a compusului. Small a tabelat valorile F_i pentru o serie de grupe și elemente structurale, obținute din măsurători de presiune de vapori și călduri de vaporizare pentru un număr de substanțe cu molecule simple. O variantă

îmbunătățită a valorilor F_i a fost obținută de Hoy și este prezentată în tabelul 4.3.

Același procedeu de calcul al δ poate fi urmat și pentru polimeri, relația (4.47) rescriindu-se:

$$\delta = \frac{\rho n \sum F_i}{n M_{us}} = \frac{\rho \sum F_i}{M_{us}} \quad (4.48)$$

n fiind numărul de unități structurale din polimer, iar M_{us} - masa molară a unității structurale.

Tabelul 4.2. Parametrii Hansen pentru diferiți solvenți la 25°C

Solvent	$\delta_d, (\text{cal/cm}^3)^{1/2}$	$\delta_p, (\text{cal/cm}^3)^{1/2}$	$\delta_h, (\text{cal/cm}^3)^{1/2}$
Acetat de etil	6,5	4,2	4,3
Acetonă	6,3	4,8	5,4
Acid acetic	6,8	6,0	9,2
Apă	5,9	11,1	19,7
Benzen	7,9	4,2	2,0
Brombenzen	9,0	4,0	0,0
1-Butanol	7,8	2,8	7,7
Ciclohexan	8,0	1,5	0,0
Cloroform	5,4	6,7	3,1
Diocetilfat	8,1	3,4	1,5
1,4-Dioxan	8,0	4,9	3,9
Etilen glicol	4,9	7,4	14,6
Etil-eter	6,5	2,6	2,7
Glicerină	4,5	7,5	15,3
n-Hexan	7,3	0,0	0,0
Metanol	7,4	6,0	10,9
Metil-etil-cetonă	7,8	4,4	2,5
Morfolină	7,8	5,6	4,9
Nitrobenzen	8,6	6,8	0,0
Piridină	8,6	4,9	3,7
Tetrahidrofuran	8,2	2,8	3,9
Toluen	8,0	3,9	0,8
m-Xilen	8,1	3,5	1,2

Din relațiile de definiție (4.42) și (4.43) se observă că parametrul de solubilitate se exprimă în $(\text{energie/volum})^{1/2}$. Cele mai întâlnite unități de măsură pentru δ sunt: $(\text{cal/cm}^3)^{1/2}$ numită și hildebrand, și, în SI, $(\text{J/m}^3)^{1/2} =$

(MPa)^{1/2} (megaPascal), între (cal/cm³)^{1/2} și (MPa)^{1/2} existând relația: 1 (cal/cm³)^{1/2} = 2,045 (MPa)^{1/2}.

Tabelul 4.3. Constantele de atracție molară pentru atomi și grupe de atomi

Grupa	F, (cal.cm ³) ^{1/2} /mol	Grupa	F, (cal.cm ³) ^{1/2} /mol
-CH ₃	148,3	-OH	225,84
-CH ₂ -	131,5	-OH aromatic	170,99
>CH-	85,99	-NH ₂	226,56
-C-	32,03	-NH-	180,03
CH ₂ = (olefină)	126,54	>N-	61,08
-CH= (olefină)	121,53	- C ≡ N	354,56
>C= (olefină)	84,51	-C=N=O	358,66
-CH= (aromatic)	117,12	-S-	209,42
-C= (aromatic)	98,12	Cl ₂	342,67
-O- (eter, acetal)	114,98	-Cl (primar)	205,06
-O- (epoxidic)	176,20	-Cl (secundar)	208,27
-COO-	326,58	-Cl (aromatic)	161,00
>C=O	262,96	-Br	257,88
-CHO	292,64	-Br (aromatic)	205,60
(COO) ₂ O	567,29	-F	41,33
Caracteristici structurale		Caracteristici structurale	
Conjugare	23,26	Ciclu de 6 atomi	-23,44
Cis	-7,13	Substituție orto	9,69
Trans	-13,50	Substituție meta	6,6
Ciclu de 4 atomi	77,76	Substituție para	40,33
Ciclu de 5 atomi	20,99		

Valorile δ tabelate sunt date la 25°C și se consideră practic independente de temperatură pe intervalul termic de utilizare a componentelor sau a amestecurilor lor.

Dacă pentru homopolimeri calculul δ se poate face cunoscând valorile F_i , pentru copolimerii statistici s-a propus următoarea relație simplă:

$$\delta_c = \sum w_i \delta_i \quad (4.49)$$

unde δ_c este parametrul de solubilitate al copolimerului, iar δ_i - parametrul de solubilitate al homopolimerului corespunzător unității monomere a copolimerului cu fracția de masă w_i .

În mod analog, dacă pentru un amestec de solvenți miscibili se cunoaște parametrul de solubilitate pentru fiecare solvent, amestecul va avea parametrul de solubilitate calculat pe baza fracțiilor de volum ale componentelor:

$$\delta = \sum \varphi_i \delta_i \quad (4.50)$$

Determinarea experimentală a parametrilor de solubilitate ai polimerilor cuprinde, în principal, măsurători de solubilități și de vâscozități intrinseci, pentru polimerii nereticulați și de îmbibare, pentru polimerii slab reticulați.

Metoda solubilității presupune studiul solubilității unui polimer nereticulat cu parametru de solubilitate necunoscut în solvenți sau amestecuri de solvenți cu parametri de solubilitate crescători (sau descrescători). Mijlocul intervalului de solubilitate se consideră a fi parametrul de solubilitate al polimerului (figura 4.1).

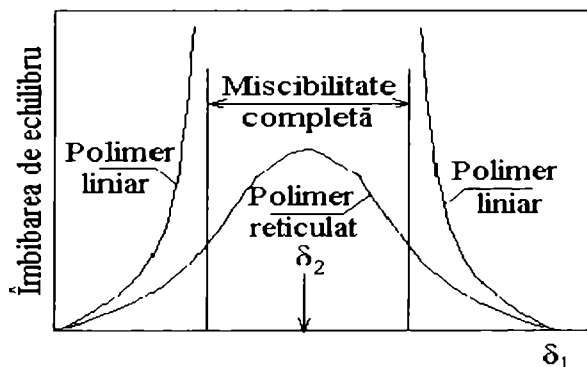


Figura 4.1. Dependența îmbibării de echilibru de parametrul de solubilitate al solvenților pentru același polimer liniar și reticulat

Metoda vâscozității intrinseci constă în măsurarea vâscozității intrinseci a polimerului în soluții în care solventul (amestecul de solvenți) are parametrul de solubilitate crescător (sau descrescător). Parametrul de solubilitate al solventului soluției în care polimerul înregistrează cea mai mare valoare a vâscozității intrinseci este egal cu parametrul de solubilitate al polimerului.

Metoda îmbibării, aplicabilă polimerilor slab reticulați, se bazează pe măsurarea îmbibării maxime sau de echilibru a unui polimer în solvenți (sau amestec de solvenți) cu diferite valori ale parametrului de solubilitate. Parametrul de solubilitate al polimerului corespunde parametrului de solubilitate al solventului pentru care gonflarea este maximă (figura 4.1).

Datele de îmbibare pot fi evaluate și plecând de la forma gaussiană a curbei de îmbibare din figura 4.1 (vezi problema 4.5.27).

4.5. Probleme rezolvate

4.5.1. Folosind ecuația variației de entropie la amestecare a două componente, obținută utilizând modelul rețelei cvasicristaline, să se calculeze entropia de amestecare în cazul amestecării unor cantități egale (100 g) din cele două componente pentru următoarele sisteme:

a) toluen și metil-etil-cetonă (MEC);

b) toluen și polistiren cu masa moleculară de $1,2 \cdot 10^5$ g/mol;

c) polistiren și poli(metacrilat de metil) având fiecare masa moleculară 10000 g/mol.

Se consideră că densitatea fiecărui component este 1 g/cm^3 .

Rezolvare:

a) Fiind vorba de amestecarea a doi compuși micromoleculari, se aplică relația (4.5), în care $\varphi_i = x_i$. Se cunosc: $M_{\text{toluen}} = 92 \text{ g/mol}$, $M_{\text{MEC}} = 72 \text{ g/mol}$, $n_1 = 100/92 = 1,087$ moli și $n_2 = 100/72 = 1,389$ moli. Frațiile molare corespunzătoare sunt: $x_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2} = 0,439$ și $x_2 = 1 - 0,439 = 0,561$. Astfel,

ecuația (4.5) conduce pentru S_M la:

$$S_M = -8,314 \cdot (1,087 \ln 0,439 + 1,389 \ln 0,561) = 14,11 \text{ J/K}$$

b) Deoarece densitățile sunt $\rho_1 = \rho_2 = 1 \text{ g/cm}^3$, atunci $x = \frac{V_2}{V_1} = \frac{M_2 / \rho_2}{M_1 / \rho_1} = \frac{M_2}{M_1}$,

unde $M_2 = 1,2 \cdot 10^5$ și $M_1 = 92 \text{ g/mol}$. Deci, $x = \frac{1,2 \cdot 10^5}{92} = 1,3 \cdot 10^3$, iar $n_1 =$

$100/92 = 1,087$ moli și $n_2 = 100/1,2 \cdot 10^5 = 8,33 \cdot 10^{-4}$ moli. Știind că $\varphi_1 = \frac{1,087}{1,087 + 1,3 \cdot 10^3 \cdot 8,33 \cdot 10^{-4}} = 0,5$ și $\varphi_2 = 1 - 0,5 = 0,5$, se obține:

$$S_M = -8,314 \cdot (1,087 \ln 0,5 + 8,33 \cdot 10^{-4} \ln 0,5) = 6,27 \text{ J/K}$$

c) Pentru situația amestecării a doi polimeri poate fi aplicată tot ecuația (4.5), dar cu precizarea că numărul de segmente ale fiecărui polimer se calculează considerând volumul de referință micromolecular egal cu volumul molar al unității monomere celei mai puțin voluminoase. Unitatea de metacrilat de metil, cu masa 100 g/mol, este mai mică decât cea de stiren (104 g/mol), în condițiile în care densitatea este identică și egală cu 1 g/cm^3 . Pentru că masele

moleculare sunt egale, $x_1 = x_2 = 10^4/100 = 100$. În același timp, $n_1 = n_2 = 100/10^4 = 0,01$ moli, iar $\varphi_1 = \varphi_2 = \frac{n_1 x_1}{n_1 x_1 + n_2 x_2} = 0,5$.

Atunci, $S_M = -8,314 \cdot (1,01 \ln 0,5 + 0,01 \ln 0,5) = 0,12$ J/K.

4.5.2. Pornind de la expresia energiei libere Gibbs de amestecare a unui polimer cu un solvent micromolecular, dată de teoria Flory-Huggins, să se obțină expresia variației energiei libere molare Gibbs parțiale de amestecare, $\overline{\Delta G}_1$.

Rezolvare:

Conform teoriei Flory-Huggins, energia liberă de amestecare a unui polimer cu un solvent micromolecular este dată de relația (4.9). Mărimea molară parțială obținută din energia liberă a solventului este, de fapt, potențialul său chimic:

$$\overline{G}_1 = \left(\frac{\partial G}{\partial n_1} \right)_{n_2, T, P} = \mu_1 \quad (\text{P.4.1})$$

astfel,

$$\overline{\Delta G}_1 = \mu_1 - \mu_1^0 \quad (\text{P.4.2})$$

adică variația potențialului chimic al solventului (solvent în soluție – solvent pur). Relația (P.4.2) se mai poate scrie:

$$\mu_1 - \mu_1^0 = \overline{\Delta G}_1 = \left[\frac{\partial}{\partial n_1} (\Delta G) \right]_{n_2, P, T} = \left(\frac{\partial G_M}{\partial n_1} \right)_{n_2, P, T} \quad (\text{P.4.3})$$

Ținând seama de relația (4.9), în care G_M se mai poate scrie

$$G_M = RT \left[n_1 \ln n_1 - n_1 \ln(n_1 + x n_2) + n_2 \ln x n_2 - n_2 \ln(n_1 + x n_2) + \chi \frac{n_1 n_2 x}{n_1 + x n_2} \right]$$

și de expresiile pentru φ_1 și φ_2 , relația (P.4.3) se poate exprima ca mai jos:

$$\mu_1 - \mu_1^0 = \left(\frac{\partial G_M}{\partial n_1} \right)_{n_2, P, T} = RT \left\{ \frac{\partial}{\partial n_1} [n_1 \ln n_1 - n_1 \ln(n_1 + x n_2)] + \frac{\partial}{\partial n_1} [n_2 \ln x n_2 - n_2 \ln(n_1 + x n_2)] + \frac{\partial}{\partial n_1} \left(\chi \frac{n_1 n_2 x}{n_1 + x n_2} \right) \right\}_{n_2, P, T}$$

$$\frac{\mu_1 - \mu_1^0}{RT} = \ln n_1 + \frac{n_1}{n_1} - \ln(n_1 + xn_2) - \frac{n_1}{n_1 + xn_2} + 0 - \frac{n_2}{n_1 + xn_2} +$$

$$+ \chi n_2 x \left[\frac{1}{n_1 + xn_2} - \frac{n_1}{(n_1 + xn_2)^2} \right] + \frac{n_1 n_2 x}{n_1 + xn_2} \frac{\partial \chi}{\partial \varphi_2} \frac{\partial \varphi_2}{\partial n_1}$$

Rearanjând, se obține:

$$\frac{\mu_1 - \mu_1^0}{RT} = 1 + \ln \varphi_1 - \frac{n_1 + n_2}{n_1 + xn_2} + \frac{\chi n_2 x (n_1 + xn_2 - n_1)}{(n_1 + xn_2)^2} +$$

$$+ \frac{n_1 n_2 x}{n_1 + xn_2} \frac{-xn_2}{(n_1 + xn_2)^2} \frac{\partial \chi}{\partial \varphi_2}$$

$$\frac{\mu_1 - \mu_1^0}{RT} = \ln \varphi_1 - \frac{n_1 + xn_2 - n_1 - n_2}{n_1 + xn_2} + \chi \varphi_2^2 - \varphi_1 \varphi_2^2 \frac{\partial \chi}{\partial \varphi_2}$$

$$\frac{\mu_1 - \mu_1^0}{RT} = \ln \varphi_1 + \frac{xn_2}{n_1 + xn_2} \left(1 - \frac{1}{x} \right) + \left(\chi - \varphi_1 \frac{\partial \chi}{\partial \varphi_2} \right) \varphi_2^2 \text{ sau}$$

$$\mu_1 - \mu_1^0 = RT \left[\ln \varphi_1 + \left(1 - \frac{1}{x} \right) \varphi_2 + \chi' \varphi_2^2 \right] \quad (\text{P.4.4})$$

$$\text{unde } \chi' = \chi - \varphi_1 \left(\frac{\partial \chi}{\partial \varphi_2} \right)_{\varphi_1, P, T}$$

Dacă χ este independent de φ_1 și φ_2 , relația (P.4.4) are forma:

$$\mu_1 - \mu_1^0 = RT \left[\ln \varphi_1 + \left(1 - \frac{1}{x} \right) \varphi_2 + \chi \varphi_2^2 \right] \quad (4.13)$$

Mărimea $\mu_1 - \mu_1^0$ se mai numește și energie liberă de diluare.

4.5.3. Considerând polistirenul cu gradul de polimerizare 1000, să se calculeze probabilitatea termodinamică a 100 cm³ soluție formată din polistiren și xilen și să se compare, fără a se face calculul, cu probabilitatea termodinamică la formarea a 100 cm³ soluție de stiren în xilen. Se cunosc: numărul de coordinație al rețelei cvasicristaline este 10, densitatea polimerului în stare amorfă 1,05 g/cm³ și a solventului 0,86 g/cm³. Să se calculeze totodată, entropia de amestecare corespunzătoare preparării soluției.

Rezolvare:

Expresia probabilității termodinamice a unei soluții polimer monodispers-solvent, potrivit teoriei Flory-Huggins este dată de relația (4.7). Efectuarea produsului din relația (4.7) conduce la:

$$\begin{aligned} \left[\prod_{N=0}^{N_2-1} (N_0 - xN) \right]^x &= \left[\prod_{N=0}^{N_2-1} x \left(\frac{N_0}{x} - N \right) \right]^x = x^{xN_2} \left[\prod_{N=0}^{N_2-1} \left(\frac{N_0}{x} - N \right) \right]^x = \\ &= x^{xN_2} \left[\left(\frac{N_0}{x} \right) \left(\frac{N_0}{x} - 1 \right) \dots \left(\frac{N_1}{x} + 1 \right) \right]^x = \\ &= x^{xN_2} \left[\frac{\left(\frac{N_0}{x} \right) \left(\frac{N_0}{x} - 1 \right) \dots \left(\frac{N_1}{x} + 1 \right) \left(\frac{N_1}{x} \right) \dots 1}{\frac{N_1}{x} \left(\frac{N_1}{x} - 1 \right) \dots 1} \right]^x = x^{xN_2} \left[\frac{\left(\frac{N_0}{x} \right)!}{\left(\frac{N_1}{x} \right)!} \right]^x \end{aligned}$$

Se obține în final:

$$\Omega_{12} = \frac{1}{N_2!} \left[\frac{z(z-1)^{x-2}}{N_0^{x-1}} \right]^{N_2} x^{xN_2} \left[\frac{\left(\frac{N_0}{x} \right)!}{\left(\frac{N_1}{x} \right)!} \right]^x \quad (\text{P.4.5})$$

După logaritmare rezultă:

$$\begin{aligned} \ln \Omega_{12} &= -\ln N_2! + N_2 \ln z + (x-2)N_2 \ln(z-1) + xN_2 \ln x + \\ &+ x \ln \left(\frac{N_0}{x} \right)! - x \ln \left(\frac{N_1}{x} \right)! - N_2(x-1) \ln N_0 \end{aligned}$$

Folosind relația lui Stirling, expresia de mai sus devine:

$$\begin{aligned} \ln \Omega_{12} &= -(N_2 \ln N_2 - N_2) + N_2 \ln z + (x-2)N_2 \ln(z-1) + xN_2 \ln x + \\ &+ x \left(\frac{N_0}{x} \ln \frac{N_0}{x} - \frac{N_0}{x} \right) - x \left(\frac{N_1}{x} \ln \frac{N_1}{x} - \frac{N_1}{x} \right) - N_2(x-1) \ln N_0 \end{aligned}$$

$$\text{Se cunosc } z = 10; \quad x = \frac{V_2}{V_1} = \frac{M_2 \rho_1}{M_1 \rho_2} = \frac{1,04 \cdot 10^5 \cdot 0,86}{106 \cdot 1,05} = 803,6;$$

$$N_1 = 0,81 \cdot 6,023 \cdot 10^{23} = 4,8786 \cdot 10^{23} \text{ molecule; } N_2 = 10^{-6} \cdot 6,023 \cdot 10^{23} = 6,023 \cdot 10^{17} \text{ molecule; } N_0 = 4,8834 \cdot 10^{23} \text{ molecule + segmente.}$$

Înlocuind în ultima relație, rezultă:

$$\ln \Omega_{12} = -2,40556 \cdot 10^{19} + 1,39 \cdot 10^{18} + 1,06083 \cdot 10^{21} + 3,23758 \cdot 10^{21} + \\ + 2,2881755 \cdot 10^{25} - 2,2858784 \cdot 10^{25} - 2,63675 \cdot 10^{22} = 8,792 \cdot 10^{20}$$

adică, $\lg \Omega_{12} = 3,8 \cdot 10^{20}$. Astfel, probabilitatea termodinamică a soluției este

$\Omega_{12} = 10^{3,8 \cdot 10^{20}}$, valoare mult mai mică decât în cazul soluției de monomer, datorită restricțiilor impuse de legarea între ele a segmentelor polimerice.

Pentru calcularea S_M se utilizează relația (4.5), în care se cunosc numerele de

$$\text{moli } n_1 = 0,81 \text{ moli și } n_2 = 10^{-3}/1000 = 10^{-6} \text{ moli și } \varphi_1 = \frac{n_1}{n_1 + xn_2} = 0,9990089$$

$$\text{și } \varphi_2 = 1 - \varphi_1 = 0,0009911:$$

$$S_M = -8,314 \cdot (-0,0008032 - 0,0000069) = 6,7 \cdot 10^{-3} \text{ J/K.}$$

4.5.4. Folosind teoria rețelei cvasicristaline și presupunând că numărul de coordinare al rețelei este 12, să se calculeze variația entropiei la trecerea a 10^6 moli de polimer cu $\bar{P}_n = 1000$ dintr-o stare perfect ordonată la una complet întâmplătoare.

Rezolvare:

Variația entropiei la transformarea din starea complet ordonată în cea dezordonată (asimilată cu starea amorfă), ținând cont de relația lui Boltzmann, este:

$$S_a - S_c = k \ln \Omega_a - k \ln \Omega_c = k \ln \frac{\Omega_a}{\Omega_c} \quad (\text{P.4.6})$$

unde indicii a și c desemnează starea amorfă, respectiv complet cristalină. $\Omega_c = 1$, deoarece în starea perfect ordonată există un singur mod de aranjare a moleculelor polimerului. În stare amorfă, probabilitatea termodinamică a sistemului, Ω_a , este dată de relația (4.8). Calculând produsul:

$$\left[\prod_{N=0}^{N_2-1} (xN_2 - xN) \right]^x = x^{N_2} \left[\prod_{N=0}^{N_2-1} (N_2 - N) \right]^x = x^{xN_2} (N_2!)^x$$

se obține pentru Ω_a :

$$\Omega_a = \frac{1}{N_2!} \left[\frac{z(z-1)^{x-2}}{(xN_2)^{x-1}} \right]^{N_2} x^{xN_2} (N_2!)^x \quad (\text{P.4.7})$$

Logaritmând, relația (P.4.7) se poate scrie:

$$\ln \Omega_a = -\ln N_2! + N_2(x-2)\ln(z-1) + N_2 \ln z - N_2(x-1)\ln x N_2 + x N_2 \ln x + x \ln N_2!$$

sau

$$\ln \Omega_a = -(N_2 \ln N_2 - N_2) + N_2(x-2)\ln(z-1) + N_2 \ln z - N_2(x-1)\ln x N_2 + x N_2 \ln x + x(N_2 \ln N_2 - N_2)$$

Se cunosc $z = 12$, $x = \bar{P}_n = 1000$ (fiind vorba doar de polimer, nu și de solvent), $N_2 = 10^{-6} \cdot 6,023 \cdot 10^{23} = 6,023 \cdot 10^{17}$ molecule. Înlocuind, rezultă:

$$\ln \Omega_a = -2,406 \cdot 10^9 + 1,4414 \cdot 10^{21} + 1,5 \cdot 10^{18} - 2,87896 \cdot 10^{22} + 4,1605 \cdot 10^{21} + 2,40556 \cdot 10^{22} = 8,45 \cdot 10^{20}.$$

Revenind la relația (P.4.6):

$$S_a - S_c = S_a = k \ln \Omega_a = \frac{R}{N_A} \ln \Omega_a = \frac{8,314}{6,023 \cdot 10^{23}} \cdot 8,45 \cdot 10^{20} = 11,7 \text{ J/K}.$$

4.5.5. Măsurătorile de presiuni de vapori efectuate pentru soluțiile de polistiren ($\bar{M}_n = 2,9 \cdot 10^5$) în toluen și metil-etil-cetonă (MEC) la 25°C au condus la rezultatele din tabel. Densitățile polimerului în toluen și MEC sunt $1,083 \text{ g/cm}^3$, respectiv $1,091 \text{ g/cm}^3$, iar densitățile toluenului și MEC – $0,8610$, respectiv $0,7996 \text{ g/cm}^3$.

Toluen		MEC	
w_1	p_1/p_1^0	w_1	p_1/p_1^0
0,156	0,523	0,108	0,610
0,236	0,704	0,153	0,726
0,304	0,791	0,206	0,824
0,380	0,866	0,208	0,833
0,476	0,920	0,298	0,920
0,599	0,969	0,409	0,968
0,744	0,997	0,529	0,990

Toate determinările s-au făcut la 25°C .

Să se evalueze parametrul de interacțiune polimer-solvent.

Rezolvare:

Fie w_i , M_i , n_i și ρ_i fracția gravimetrică, masa moleculară, numărul de moli și densitatea componentei i . Ținând seama că $p_1/p_1^0 = a_1$, a_1 fiind activitatea solventului în soluție, relația (4.14) se poate scrie:

$$\ln \frac{p_1}{p_1^0} = \ln \varphi_1 + \left(1 - \frac{1}{x}\right) \varphi_2 + \chi \varphi_2^2 \quad (\text{P.4.8})$$

Reprezentând grafic $\left[\ln \frac{p_1}{p_1^0} - \ln \phi_1 - \left(1 - \frac{1}{x}\right) \phi_2 \right]$ în funcție de ϕ_2^2 , se obține o

dreaptă a cărei pantă este χ .

Pentru soluțiile în toluen se pot calcula: $x = M_2 \rho_1 / M_1 \rho_2 = 2506$ segmente, $n_1 = w_1 W / M_1$ și $n_2 = (1 - w_1) W / M_2$, unde W este cantitatea totală (exprimată în grame) de polimer în soluție.

$$\phi_1 = \frac{n_1}{n_1 + x n_2} = \frac{\frac{w_1 W}{M_1}}{\frac{w_1 W}{M_1} + \frac{x w_2 W}{M_2}} = \frac{\frac{w_1}{M_1}}{\frac{w_1}{M_1} + \frac{x w_2}{M_2}}; \quad \phi_2 = 1 - \phi_1 = 0,00821.$$

Pentru soluțiile care au ca solvent MEC se scriu aceleași relații. Pentru aceste soluții, numărul de segmente de polimer este $x = M_2 \rho_1 / M_1 \rho_2 = 2952$.

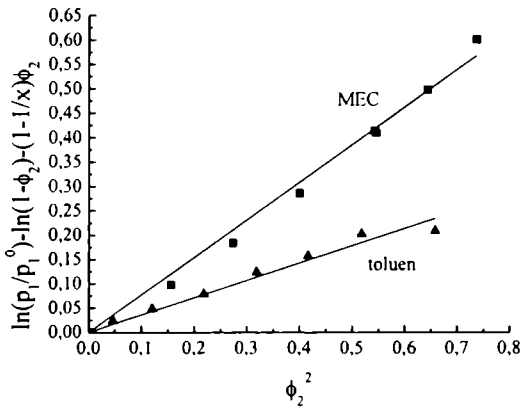


Figura 4.2. Reprezentarea grafică a ecuației (P.4.8) folosind datele din problema 4.5.5

Pantele obținute la liniarizare sunt $\chi_{\text{toluen}} = 0,36$ și $\chi_{\text{MEC}} = 0,77$. De aici se trage concluzia că MEC este solvent slab pentru polistiren, spre deosebire de toluen care este solvent bun în aceleași condiții.

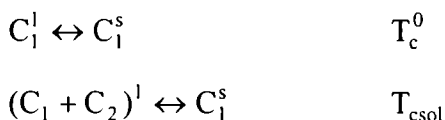
4.5.6. Se știe că o soluție de polimer are punctul de congelare al solventului mai mic decât al solventului pur. Să se demonstreze următoarea relație:

$$\ln a_1 = - \frac{\Delta H_c^0}{R(T_c^0)^2} \Delta T_c \quad (\text{P.4.9})$$

unde a_1 este activitatea solventului la temperatura sa de congelare în soluție, $\Delta T_c = T_{\text{csol}} - T_c^0$ este diferența dintre punctul de congelare a solventului în soluție și în stare pură și ΔH_c^0 - căldura latentă de congelare a solventului pur.

Rezolvare:

Solventul pur și cel din soluție participă la următoarele echilibre la punctul de congelare:



unde C_1 și C_2 sunt concentrațiile solventului și polimerului, iar simbolurile l și s desemnează fazele lichidă și solidă (după congelare).

Constanta de distribuție Nernst pentru solventul din soluție la punctul de congelare este:

$$K_1 = \frac{x_1^s}{x_1^l} = \frac{1}{x_1} \quad (\text{P.4.10})$$

Dar între energia liberă molară și constanta K_1 există relația binecunoscută:

$$\Delta G = -RT \ln K_1 \quad (\text{P.4.11})$$

$$\text{sau } \ln K_1 = -\frac{\Delta G}{RT}$$

De asemenea, pentru sistemele neideale, ecuația (P.4.10) se poate scrie folosind activitatea chimică:

$$K_1 = \frac{1}{a_1} \quad (\text{P.4.10}')$$

adică

$$\ln K_1 = -\ln a_1 \quad (\text{P.4.12})$$

și relația (P.4.11) devine:

$$\ln a_1 = \frac{\Delta G}{RT} \quad (\text{P.4.13})$$

Derivând în raport cu temperatura la presiune constantă rezultă:

$$\left(\frac{\partial \ln a_1}{\partial T}\right)_P = \left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\Delta G}{RT}\right)\right]_P = \left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\Delta H}{RT} - \frac{\Delta S}{R}\right)\right]_P = \frac{1}{RT} \left[\frac{\partial(\Delta H)}{\partial T}\right]_P - \frac{1}{R} \left[\frac{\partial(\Delta S)}{\partial T}\right]_P$$

Dar $(\Delta S)_P = ct. + \Delta C_p \cdot \ln T$. În aceste condiții:

$$\left(\frac{\partial \ln a_1}{\partial T}\right)_P = \frac{\Delta C_p}{RT} - \frac{\Delta H}{RT^2} - \frac{\Delta C_p}{RT} - \frac{\ln T}{R} \left(\frac{\partial(\Delta C_p)}{\partial T}\right)$$

Ultimul termen fiind practic neglijabil, se obține:

$$\left(\frac{\partial \ln a_1}{\partial T}\right)_P = -\frac{\Delta H}{RT^2} \quad (\text{P.4.14})$$

unde $\Delta H = \Delta H_c^0$.

În continuare, $\int_{T_c^0}^{T_c} (d \ln a_1)_P = -\int_{T_c^0}^{T_c} \frac{\Delta H}{RT^2} dT$. Dar $a_1^0 = 1$ și rezultă:

$$-\ln a_1 = \frac{\Delta H_c^0}{R} \left(\frac{1}{T_c} - \frac{1}{T_c^0}\right) = \frac{\Delta H_c^0}{RT_c T_c^0} \Delta T_c$$

Întrucât coborârea punctului de congelare nu este prea mare, se obișnuiește să se noteze $T_c \cdot T_c^0 \cong (T_c^0)^2$ și în final, se obține:

$$\ln a_1 = -\frac{\Delta H_c^0}{R(T_c^0)^2} \Delta T_c = \frac{\Delta H_t^0}{R(T_c^0)^2} \Delta T_c \quad (\text{P.4.9'})$$

unde ΔH_t^0 este căldura latentă de topire a solventului pur.

4.5.7. Plecând de la relația dintre presiunea osmotică, Π , a unei soluții și potențialul chimic al solventului, μ_1 , să se obțină relația următoare:

$$\frac{\Pi}{c_2} - \frac{RT\rho_1 c_2^2}{3M_1 c_2^3} = \frac{RT}{M_2} + \frac{RT\rho_1}{M_1 \rho_2^2} \left(\frac{1}{2} - \chi\right) c_2 \quad (\text{P.4.15})$$

în care c_2 este concentrația polymerului (în g/cm^3), ρ_1 și ρ_2 – densitățile solventului și, respectiv, polymerului.

Rezolvare:

Echilibrul termodinamic într-un sistem format din soluție de polymer și solventul pur, separate printr-o membrană semipermeabilă, presupune

egalitatea potențialelor chimice ale solventului pur și în soluție. Difuzia solventului din compartimentul solventului în cel al soluției determină apariția unei presiuni hidrostatice suplimentare în acesta din urmă, care este tocmai presiunea osmotică Π . În consecință, dacă μ_1 este potențialul chimic al solventului din soluție la presiunea inițială p_0 și μ_1' - potențialul aceluiași component la presiunea ($p_0 + \Pi$), se poate scrie:

$$\mu_1' = \mu_1 + \int_{p_0}^{p_0 + \Pi} \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial p} \right)_T dp \quad (\text{P.4.16})$$

Deoarece $\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial p} \right)_T = \bar{V}_1$ este constant datorită incompresibilității lichidelor,

(P.4.16) devine:

$$\mu_1' = \mu_1 + \bar{V}_1 \Pi \quad (\text{P.4.17})$$

Condiția de echilibru termodinamic înseamnă:

$$\mu_1' = \mu_1^0 \quad (\text{P.4.18})$$

sau

$$\Pi \bar{V}_1 = -(\mu_1 - \mu_1^0) \quad (\text{4.34})$$

Considerând (4.13) și (4.15), relația (4.34) se transformă în:

$$\Pi = -\frac{RT}{V_1} \ln a_1 = -\frac{RT}{V_1} \left[\ln \varphi_1 + \left(1 - \frac{V_1}{V_2} \right) \varphi_2 + \chi \varphi_2^2 \right] \quad (\text{P.4.19})$$

La soluții foarte diluate $\bar{V}_1 = V_1$. Întrucât $\ln \varphi_1 = \ln(1 - \varphi_2)$ tinde la zero când φ_2 tinde la zero, ultima relație se poate dezvolta în serie:

$$\ln(1 - \varphi_2) = -\varphi_2 - \frac{\varphi_2^2}{2} - \frac{\varphi_2^3}{3} - \dots \quad (\text{P.4.20})$$

și, reținând primii trei termeni ai dezvoltării, relația (P.4.19) devine:

$$\Pi = \frac{RT}{V_1} \varphi_2 + \frac{RT}{V_1} \frac{\varphi_2^2}{2} - \frac{RT}{V_1} \left(1 - \frac{V_1}{V_2} \right) \varphi_2 - \frac{RT}{V_1} \chi \varphi_2^2 + \frac{RT}{V_1} \frac{\varphi_2^3}{3}$$

$$\Pi - \frac{RT}{V_1} \frac{\varphi_2^3}{3} = \frac{RT}{V_1} \left(1 - 1 + \frac{V_1}{V_2} \right) \varphi_2 + \frac{RT}{V_1} \left(\frac{1}{2} - \chi \right) \varphi_2^2, \text{ sau}$$

$$\Pi - \frac{RT}{V_1} \frac{\varphi_2^3}{3} = \frac{RT}{V_2} \varphi_2 + \frac{RT}{V_1} \left(\frac{1}{2} - \chi \right) \varphi_2^2 \quad (\text{P.4.21})$$

Punând $c_2 = m_2/v_{\text{sol}}$, $\rho_1 = m_1/v_1 = M_1/V_1$ și $\rho_2 = m_2/v_2 = M_2/V_2$, unde m_1 și m_2 reprezintă cantitățile de solvent și, respectiv, de polimer din soluție, iar v_1 și v_2

- volumele corespunzătoare. Dar $v_1 + v_2 = v_{\text{sol}}$ și $\varphi_2 = \frac{v_2}{v_{\text{sol}}} = \frac{m_2}{\rho_2 v_{\text{sol}}} = \frac{c_2}{\rho_2}$.

Atunci (P.4.21) ia forma:

$$\Pi - \frac{RT}{V_1} \frac{c_2^3}{3\rho_2^3} = \frac{RT}{V_2\rho_2} c_2 + \frac{RT}{V_1\rho_2^2} \left(\frac{1}{2} - \chi \right) c_2^2 \quad (\text{P.4.22})$$

Substituind $V_1 = M_1/\rho_1$ și $V_2 = M_2/\rho_2$ în (P.4.22) și simplificând prin c_2 , se obține (P.4.15). În această relație, $A_1 = \frac{RT}{M_2}$ și $A_2 = \frac{\rho_1}{M_1\rho_2^2} \left(\frac{1}{2} - \chi \right)$ sunt primul și al doilea coeficient virial.

4.5.8. Pornind de la ecuația (4.15), să se găsească relația dintre diferența de potențial chimic al solventului în soluție și în stare pură, $(\mu_1 - \mu_1^0)$, în funcție de concentrația de masă a polimerului în soluții diluate.

Rezolvare:

Pentru că $a_1 = x_1\gamma_1$, în care x_1 și γ_1 sunt fracția molară și, respectiv, coeficientul de activitate pentru solventul din soluție, ecuația (4.15) capătă forma:

$$\mu_1 - \mu_1^0 = RT(\ln \gamma_1 + \ln x_1) \quad (\text{P.4.23})$$

Pentru solventul pur, $\gamma_1 = 1$. Dacă soluția este suficient de diluată, $\gamma_1 \cong 1$ și $\ln \gamma_1 \cong 0$. $\ln x_1$ se poate dezvolta în serie Taylor, întrucât la $x_1 \rightarrow 1$ sau $x_2 \rightarrow 0$, $\ln x_1 = \ln(1 - x_2) \rightarrow 0$ și seria este convergentă. Se obține:

$$\mu_1 - \mu_1^0 \cong RT \ln(1 - x_2) \cong RT \left(-x_2 - \frac{x_2^2}{2} - \frac{x_2^3}{3} - \dots \right) \quad (\text{P.4.24})$$

Dar $x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2}$, iar $v_{\text{sol}} = v_1 + v_2$. Pentru că soluția este foarte diluată, $n_1 \gg$

n_2 și $v_1 \gg v_2$. În consecință, $x_2 \cong n_2/n_1$ și $v_{\text{sol}} = v_1 = n_1 V_1$. Fie $c_2 = m_2/v_{\text{sol}} = m_2/v_1$ concentrația exprimată în masă/volum a polimerului. Atunci:

$$x_2 = \frac{\frac{m_2}{M_2 v_1}}{\frac{n_1}{v_1}} = \frac{\frac{c_2}{M_2}}{\frac{n_1}{n_1 V_1}} = \frac{c_2 V_1}{M_2}.$$

Înlocuind x_2 în (P.4.24), se obține:

$$\mu_1 - \mu_1^0 = -RTV_1 \left(\frac{c_2}{M_2} + \frac{V_1}{2M_2^2} c_2^2 + \frac{V_1^2}{3M_2^3} c_2^3 + \dots \right) \quad (\text{P.4.25})$$

4.5.9. Pentru sistemul polistiren cu masă moleculară mare – ciclohexan s-au făcut măsurători osmotice la diferite temperaturi, obținându-se următoarele valori pentru cel de-al doilea coeficient virial:

Temperatura, $^{\circ}\text{C}$	$A_2 \cdot 10^4$, $\text{cm}^3 \text{mol/g}^2$
25	-0,334
30	-0,146
35	0,036
40	0,212

Să se calculeze:

- temperatura la care sistemul atinge condițiile θ ;
- parametrul entropiei de diluare ψ ;
- parametrul entalpiei de

diluare κ la 27°C .

Se cunosc: $\bar{v}_2 = 0,96 \text{ cm}^3/\text{g}$ și $V_1 = 108,7 \text{ cm}^3/\text{mol}$ la 27°C .

Rezolvare:

Știind că al doilea coeficient virial este dat de relația (4.19), reprezentarea $A_2 = f(1/T)$ conduce la o dependență liniară, A_2 având valoarea zero când $T = \theta$ (figura 4.3). Întrucât (4.19) se mai poate scrie:

$$A_2 = \frac{\psi \bar{v}_2^{-2}}{V_1} - \frac{\psi \theta \bar{v}_2^{-2}}{V_1} \frac{1}{T} = A + B \frac{1}{T} \quad (\text{P.4.26})$$

din ordonata la origine, A , se obține valoarea ψ , iar panta, B , furnizează valoarea θ , utilizând valoarea parametrului ψ obținută anterior.

Din datele obținute la liniarizare, $\psi \bar{v}_2^2 / V_1 = 1,11 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3 \text{ mol/g}^2$, de unde $\psi = 0,13$, iar $-\psi \theta \bar{v}_2^2 / V_1 = -0,339 \text{ cm}^3 \text{ mol} \cdot \text{K/g}^2$, din care $\theta = 307,6 \text{ K}$ sau $34,6^\circ \text{C}$.

Parametrul κ rezultă din $\kappa = \left(\frac{\psi \theta}{T} \right)_{T=300} = \frac{0,13 \cdot 307,6}{300} = 0,133$.

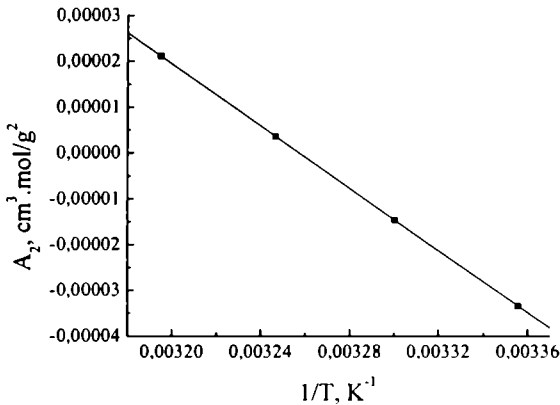


Figura 4.3. Reprezentarea grafică a ecuației (P.4.26)

4.5.10. Pentru o soluție apoasă de proteină globulară, presupusă a avea o formă sferică, s-au făcut măsurători de presiune osmotică la 27°C . Pentru soluția cu concentrația 1 mg/cm^3 s-a găsit o presiune osmotică de $1,64 \text{ mm H}_2\text{O}$, iar pentru concentrația de 5 mg/cm^3 o presiune osmotică de $8,31 \text{ mm H}_2\text{O}$. $\bar{M}_n = 1,565 \cdot 10^5$, iar volumul specific al proteinei este $\bar{v}_2 = 0,75 \text{ cm}^3/\text{g}$. Să se calculeze volumul exclus al proteinei și să se compare cu volumul molar parțial. Densitatea apei la 27°C este $0,996 \text{ g/cm}^3$.

Rezolvare:

Pentru soluțiile polimerilor cu formă sferică a moleculelor în soluție, volumul exclus asociat fiecărei molecule, u , este legat de cel de al doilea coeficient virial, A_2 , prin relația (4.23). Pentru fiecare soluție se poate scrie câte o relație de tip (4.37), din care se rețin doar primii doi termeni ai dezvoltării:

$$\left(\frac{\Pi}{c_2} \right)_1 = RT \left[\frac{1}{M_2} + A_2(c_2)_1 \right] \text{ și } \left(\frac{\Pi}{c_2} \right)_2 = RT \left[\frac{1}{M_2} + A_2(c_2)_2 \right].$$

Scăzând relațiile și rearanjând, se obține:

$$A_2 = \frac{(\Pi/c_2)_2 - (\Pi/c_2)_1}{RT[(c_2)_1 - (c_2)_1]} \quad (\text{P.4.27})$$

Presiunile osmotice trebuie exprimate în atm, dacă $R = 82,06 \text{ atm} \cdot \text{cm}^3 / \text{mol} \cdot \text{K}$. Astfel: $\Pi_1 = \rho gh = 996 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \cdot 9,81 \frac{\text{m}}{\text{s}^2} \cdot 1,64 \cdot 10^{-3} \text{ m} = 16,024 \text{ N/m}^2$. Dar $1 \text{ atm} = 1,013 \cdot 10^5 \text{ N/m}^2$ și $\Pi_1 = \frac{16,024}{1,013 \cdot 10^5} \text{ atm} = 1,58 \cdot 10^{-4} \text{ atm}$. La

fel, $\Pi_2 = \frac{996 \cdot 9,81 \cdot 8,31 \cdot 10^{-3}}{1,013 \cdot 10^5} \text{ atm} = 8,02 \cdot 10^{-4} \text{ atm}$ și, mai departe:

$$\left(\frac{\Pi}{c_2}\right)_1 = \frac{1,58 \cdot 10^{-4}}{10^{-3}} = 0,158 \frac{\text{atm} \cdot \text{cm}^3}{\text{g}} \quad \text{și} \quad \left(\frac{\Pi}{c_2}\right)_2 = \frac{8,02 \cdot 10^{-4}}{5 \cdot 10^{-3}} = 0,16 \frac{\text{atm} \cdot \text{cm}^3}{\text{g}}$$

Introducând în (P.4.27), rezultă $A_2 = \frac{0,16 - 0,158}{82,06 \cdot 300 \cdot (5 \cdot 10^{-3} - 10^{-3})} = 2,03 \cdot 10^{-5}$

$\text{cm}^3 \cdot \text{mol} / \text{g}$. Volumul molar exclus al polimerului, calculat cu (4.23), este:

$$uN_A = 2A_2M_2^2 = 2 \cdot 2,03 \cdot 10^{-5} \cdot 1,565^2 \cdot 10^{10} = 9,94 \cdot 10^5 \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}} = 0,994 \frac{\text{m}^3}{\text{mol}}$$

Volumul molar parțial al proteinei este:

$$\bar{V}_2 = \bar{v}_2 \cdot M_2 = 0,75 \cdot 1,565 \cdot 10^5 = 1,17 \cdot 10^5 \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}} = 0,117 \frac{\text{m}^3}{\text{mol}}, \text{ iar } uN_A / \bar{V}_2 =$$

$0,994 / 0,117 = 8,5$, volumul exclus fiind de aproximativ 8,5 ori mai mare decât volumul molar parțial al proteinei. Întrucât în cazul particulelor sferice volumul exclus este de 8 ori mai mare decât al particulei, rezultatele se corelează cu presupunerea formei sferice a moleculelor de proteină globulară în soluție.

4.5.11. O soluție conținând 1,018 g proteină la 100 g apă are o presiune osmotică de 10,5 torr la 25°C . Să se afle valoarea masei moleculare a proteinei.

Rezolvare:

Presiunea osmotică (în atm) este: $\Pi = 10,5 / 760 = 0,0138 \text{ atm}$. Densitatea apei la 25°C și 1 atm este $0,997 \text{ g/cm}^3$, iar masa moleculară - 18 g/mol . Astfel, $V_1^0 = 18,054 \text{ cm}^3 / \text{mol}$ și $n_1 = 100 / 18 = 5,55 \text{ mol}$.

Pentru soluții diluate, volumul soluției este aproximativ egal cu al solventului și, astfel, presiunea osmotică se poate scrie în forma:

$$\Pi v_1 = n_2 RT \quad (\text{P.4.28})$$

unde v_1 reprezintă volumul solventului, n_2 – numărul de moli de polimer. În funcție de volumul molar al solventului, relația (P.4.28) devine:

$$\Pi V_1^0 = \frac{n_2}{n_1} RT \quad (\text{P.4.29})$$

Din relația (P.4.29), $n_2 = \frac{\Pi V_1^0 n_1}{RT} = \frac{0,0138 \cdot 18,054 \cdot 5,555}{82,06 \cdot 298} = 5,659 \cdot 10^{-5}$ mol și

$$\bar{M}_n = \frac{1,018}{5,659 \cdot 10^{-5}} = 18000 \text{ g/mol.}$$

4.5.12. Să se arate că masa moleculară determinată din măsurători de presiune osmotică este masa moleculară medie numerică.

Rezolvare:

Se consideră un polimer format din fracții monodisperse de macromolecule de tip i cu concentrația (grame/volum) c_{2i} și masa moleculară M_i . Pentru fiecare fracție monodispersă se poate scrie o ecuație de tip (4.37) care, pentru soluții foarte diluate, devine:

$$\Pi_i = \frac{RTc_{2i}}{M_i} \quad (\text{P.4.30})$$

Pentru polimerul polidispers

$$\Pi = \sum \Pi_i = RT \sum \frac{c_{2i}}{M_i} \quad (\text{P.4.31})$$

și $c_2 = \sum c_{2i} = \sum \frac{W_i}{v}$, unde W_i este masa fracției speciei i din volumul total v .

Pentru masa moleculară determinată din presiuni osmotice se poate scrie:

$$\bar{M} = \frac{RTc_2}{\Pi} = \frac{RT \sum c_{2i}}{RT \sum \frac{c_{2i}}{M_i}} = \frac{\sum \frac{W_i}{v}}{\sum \frac{W_i}{vM_i}} = \frac{1}{\sum \frac{w_i}{M_i}} = \bar{M}_n$$

unde w_i este fracția gravimetrică a speciei i .

4.5.13. La 20°C presiunea osmotică a unui policarbonat a fost măsurată în soluție de clorbenzen și s-au obținut următoarele rezultate:

Concentrația, g/l	1,95	2,93	3,91	5,86
Presiunea osmotică, cm clorbenzen	0,20	0,36	0,53	0,98

Densitatea clorbenzenului este $1,10 \text{ g/cm}^3$. Să se calculeze: a) masa moleculară a polimerului și b) al doilea coeficient virial.

Rezolvare:

a) Pentru a rezolva mai ușor, se transformă mai întâi înălțimea coloanei de clorbenzen în atm (vezi problema 4.5.10). De exemplu, pentru $h = 0,20 \text{ cm}$,

$$\Pi = 1,1 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \cdot 980 \frac{\text{cm}}{\text{s}^2} \cdot 0,20 \text{cm} = 215,6 \frac{\text{g}}{\text{cm} \cdot \text{s}^2} = \frac{215,6}{1,013 \cdot 10^6} \text{atm} = 2,13 \cdot 10^{-4} \text{atm}.$$

Reprezentând grafic $\Pi/c_2 = f(c_2)$, se obțin punctele din figura 4.4.

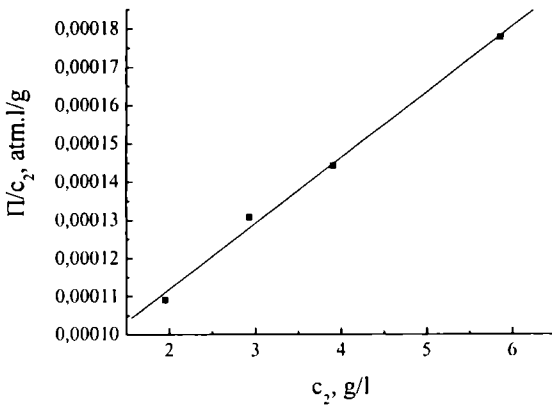


Figura 4.4. Determinarea masei moleculare din datele de presiune osmotică

Ordonata la origine este: $\left(\frac{\Pi}{c_2}\right)_{c_2 \rightarrow 0} = 7,74 \cdot 10^{-5} \frac{\text{atm} \cdot \text{l}}{\text{g}} = 7,74 \cdot 10^{-2} \frac{\text{atm} \cdot \text{cm}^3}{\text{g}}$

Din relația (4.37):

$$\left(\frac{\Pi}{c_2}\right)_{c_2 \rightarrow 0} = \frac{RT}{\overline{M}_n} \quad (\text{P.4.32})$$

De aici, $\overline{M}_n = \frac{82,06 \cdot 293}{7,74 \cdot 10^{-2}} = 3,1 \cdot 10^5 \text{ g/mol}$

b) Pentru soluții diluate, în relația (4.37) se neglijează termenii care conțin puteri superioare ale concentrației și panta dreptei din figura 4.4 este $A_2 RT$ egală cu $1,724 \cdot 10^{-5} \text{ atm} \cdot \text{l}^2 / \text{g}^2$, de unde $A_2 = 7,17 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol} / \text{g}^2$.

4.5.14. Măsurarea presiunii osmotice pentru soluția unui polimer A în benzen la 27°C a condus la următoarele date:

c_A , g/dl	Presiunea osmotică, cm solvent
0,400	1,60
0,900	4,44
1,200	6,91
1,400	8,95
1,800	13,01

[Densitatea solventului este 0,87 g/cm³; densitatea polimerului - 1,05 g/cm³]

- a) Să se calculeze \overline{M}_n și al doilea coeficient virial, Γ_2 , pentru polimer.
 b) Să se determine parametrul de interacțiune polimer-solvent.

Rezolvare:

a) Pentru a obține date mai precise din curbele experimentale $\Pi/c_2 = f(c_2)$ este necesară considerarea primilor trei termeni ai ecuației cu coeficienți viriali pentru presiunea osmotică. Apelând la ecuația (4.39) și ținând seama că cel de-al treilea coeficient virial depinde de al doilea după relația (4.40), din reprezentarea grafică $(\Pi/c_2)^{1/2} = f(c_2)$ se obține o dreaptă, conform ecuației (4.41) (vezi figura 4.5). Presiunea osmotică se exprimă în atm. Ordonata la

origine este: $\left(\frac{\Pi}{c_2}\right)_{c_2 \rightarrow 0}^{1/2} = 0,052 \frac{\text{atm}^{1/2} \cdot \text{dl}^{1/2}}{\text{g}^{1/2}}$, de unde $\left(\frac{\Pi}{c_2}\right)_{c_2 \rightarrow 0} = 0,002704$

$$\text{atm} \cdot \text{dl} / \text{g} = 0,2704 \text{ atm} \cdot \text{cm}^3 / \text{g}.$$

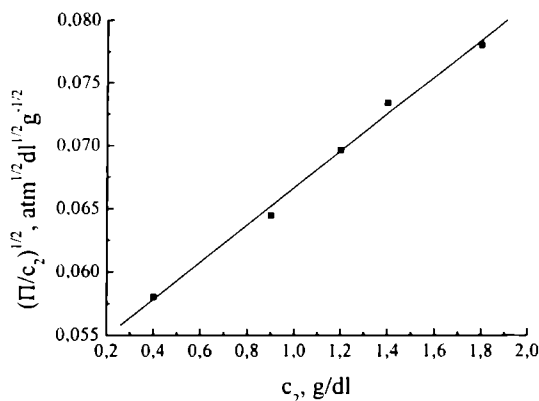


Figura 4.5. Dependența $(\Pi/c_2)^{1/2}$ de c_2

Din (P.4.32) rezultă $\overline{M}_n = \frac{82,06 \cdot 300}{0,2704} = 91043 \text{ g/mol}.$

Panta dreptei din figura 4.5, reprezentată $\frac{1}{2} \cdot \left(\frac{\Pi}{c_2} \right)_{c_2 \rightarrow 0}^{1/2} \cdot \Gamma_2$, este egală cu $0,015 \text{ atm}^{1/2} \text{ dl}^{3/2} / \text{g}^{3/2}$. De aici $\Gamma_2 = 57,7 \text{ cm}^3/\text{g}$.

b) Al doilea coeficient virial depinde de parametrul de interacțiune polimer-solvent după relația (vezi subcapitolul 4.2):

$$A_2 = \left(\frac{1}{2} - \chi \right) \frac{\bar{v}_2^2}{V_1^0} \quad (\text{P.4.33})$$

mărimile având semnificațiile deja cunoscute. De asemenea,

$$\Gamma_2 = A_2 \cdot \bar{M}_n \quad (\text{P.4.34})$$

Combinând relațiile (P.4.33) și (P.4.34), se obține pentru parametrul de interacțiune:

$$\chi = \frac{1}{2} - \frac{\Gamma_2 \cdot V_1^0}{\bar{v}_2^2 \cdot \bar{M}_n} \quad (\text{P.4.35})$$

$V_1^0 = 78/0,87 = 89,65 \text{ cm}^3/\text{mol}$ și $v_2 = 1/1,05 = 0,952 \text{ cm}^3/\text{g}$. Înlocuind în (P.4.35), se obține: $\chi = \frac{1}{2} - \frac{57,7 \cdot 89,65}{(0,952)^2 \cdot 91043} = 0,44$.

4.5.15. Valorile vâscozității intrinseci obținute pentru diferite fracții de cis-1,4-polibutadienă (PB) în acetat de izobutil la $20,5^\circ\text{C}$ sunt:

$M_2, \text{ g/mol}$	$[\eta], \text{ dl/g}$
227000	0,88
188000	0,80
148000	0,73
109000	0,61
86000	0,56
68000	0,51
53000	0,41

Să se precizeze, pe baza datelor prezentate, dacă acetatul de izobutil este un solvent θ pentru PB la temperatura de $20,5^\circ\text{C}$.

Rezolvare:

Dacă soluția îndeplinește condițiile θ , atunci vâscozitatea caracteristică este proporțională cu rădăcina pătrată a masei moleculare a polimerului, după o relație de forma:

$$[\eta]_0 = K_0 M_2^{1/2} \quad (\text{P.4.36})$$

În cazul în care se presupune o dependență ca mai jos:

$$[\eta] = KM_2^a \quad (\text{P.4.37})$$

atunci reprezentarea $\ln [\eta] = f(\ln M_2)$ trebuie să conducă la o dreaptă a cărei pantă este a (figura 4.6).

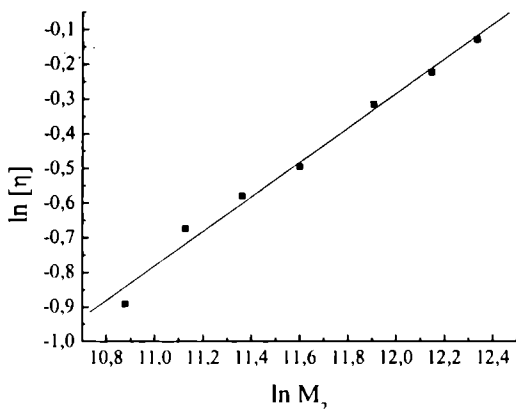


Figura 4.6. Dependența $\ln[\eta]$ în funcție de $\ln M_2$ pentru datele din problema 4.5.15

În urma fitării liniare se obține că $a = 0,498$, iar $\ln K_0 = -6,264$, de unde $K_0 = 1,9 \cdot 10^{-3}$, adică $[\eta] = 1,9 \cdot 10^{-3} M_2^{0,498}$. Deci condițiile θ sunt practic îndeplinite pentru această temperatură, deoarece $a = 0,498 \cong 0,5$.

4.5.16. Vâscozitatea intrinsecă a polistirenului cu masa moleculară $3,2 \cdot 10^5$ în toluen la 30°C este $0,846$ dl/g. Într-un solvent θ (ciclohexan la 34°C), același polimer are o vâscozitate intrinsecă de $0,464$ dl/g. Să se calculeze:

- distanța neperturbată dintre capetele lanțului macromolecular;
- distanța dintre capetele lanțului polimerului în toluen la 30°C ;
- coeficientul de expansiune în volum în toluen.

Constanta universală $\Phi = 2,5 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ pentru vâscozitatea intrinsecă exprimată în cm^3/g .

Rezolvare:

Pentru soluțiile polimerilor liniari, presupunând că volumul hidrodinamic al ghemului la diluție infinită este proporțional cu $\left(\frac{R_g^2}{g}\right)^{3/2}$, se obține următoarea expresie a vâscozității caracteristice a polimerului:

$$[\eta] = \Phi' \frac{\left(\overline{R_g^2}\right)^{3/2}}{M_2} \quad (\text{P.4.38})$$

Întrucât între raza de rotație și distanța dintre capetele lanțului cu distribuție gaussiană există relația (3.1), ecuația (P.4.38) poate lua forma:

$$[\eta] = \Phi \frac{\left(\overline{h^2}\right)^{3/2}}{M_2} \quad (\text{P.4.39})$$

unde $\Phi = \frac{\Phi'}{6^{3/2}}$ este o constantă. Dacă solventul soluției este un solvent θ în acele condiții, atunci $[\eta]$ se poate exprima ca în (P.4.36). Studiile au arătat că Φ este o constantă universală, ale cărei valori sunt determinate de unitățile de măsură în care este exprimată $[\eta]$. Calculul $\left(\overline{h^2}\right)^{1/2}$ neperturbată este echivalent cu calculul mărimii sale în condiții θ . În această situație $[\eta]_0 = 0,464 \text{ dl/g} = 46,4 \text{ cm}^3/\text{g}$ sau, rescriind relația (P.4.39):

$$[\eta]_0 = \Phi \left(\overline{h_0^2}\right)^{3/2} / M_2 \quad (\text{P.4.39}')$$

în care $\overline{h_0^2}$ este distanța pătratică medie neperturbată dintre capetele lanțului.

Astfel, $\left(\overline{h_0^2}\right)^{3/2} = \frac{[\eta]_0 M_2}{\Phi} = \frac{46,4 \cdot 3,2 \cdot 10^5}{2,5 \cdot 10^{23}} = 5,94 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^3$, adică $\left(\overline{h_0^2}\right)^{1/2} =$

$$3,9 \cdot 10^{-6} \text{ cm} = 390 \text{ \AA}.$$

b) Folosind relația (P.4.39), se obține:

$$\left(\overline{h^2}\right)^{3/2} = \frac{[\eta] \cdot M_2}{\Phi} = \frac{84,6 \cdot 3,2 \cdot 10^5}{2,5 \cdot 10^{23}} = 108,29 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^3, \text{ pentru c\^a } [\eta] = 0,846$$

$$\text{dl/g} = 84,6 \text{ cm}^3/\text{g}. \text{ \u00c2n final, } \left(\overline{h^2}\right)^{1/2} = 4,77 \cdot 10^{-6} \text{ cm} = 477 \text{ \AA}.$$

c) Coeficientul de expansiune liniară, α , se definește:

$$[\eta] = \alpha_\eta^3 [\eta]_0 \quad (\text{P.4.40})$$

$$\text{Rezult\^a c\^a } \alpha_\eta^3 = \frac{[\eta]}{[\eta]_0} = 1,82.$$

Pentru moleculele liniare cu mase mai mari de 10000, datorită unor corecții legate de volumul exclus, coeficientul α_η nu mai exprimă expansiunea liniară,

ci expansiunea liniară hidrodinamică. Expansiunea liniară, caracterizată de parametrul α , este legată de expansiunea liniară hidrodinamică, α_η , prin relația:

$$\alpha_\eta = \alpha^{0,81} \quad (\text{P.4.41})$$

Adică $\alpha = \alpha_\eta^{1/0,81} = 1,82^{1/2,43} = 1,28$. În consecință, coeficientul de expansiune în volum este $\alpha^3 = 1,28^3 = 2,1$.

4.5.17. Pentru o probă de cis-1,4-polibutadienă fracționată, având masa moleculară $1,23 \cdot 10^5$, s-au obținut - în diferite condițiile menționate - următoarele valori pentru vâscozitatea intrinsecă:

Solvent	θ , °C	$[\eta]_0$, dl/g
n-heptan	-1,0	0,670
acetat de izobutil	20,5	0,656
acetat de n-propil	35,5	0,645

Să se determine variația dimensiunilor neperturbate ale ghemului macromolecular cu temperatura.

Rezolvare:

Întrucât K_0 din relația (P.4.36) este o constantă specifică sistemului polimer-solvent în condiții θ , este de așteptat o variație a valorii sale cu temperatura, adică de la un solvent θ la altul. Ca variație cu temperatura a dimensiunii neperturbate a ghemului se utilizează îndeobște mărimea $d \ln(\overline{h_0^2}) / dT$. Reunind relațiile (P.4.36) și (P.4.39'), se obține:

$$K_0 = \Phi \frac{(\overline{h_0^2})^{3/2}}{M_2^{3/2}} \quad (\text{P.4.42})$$

sau $\ln K_0 = \frac{3}{2} \ln \overline{h_0^2} + \ln ct$, din care rezultă:

$$\frac{d \ln(\overline{h_0^2})}{dT} = \frac{2}{3} \frac{d \ln K_0}{dT} \quad (\text{P.4.43})$$

Calculând, cu ajutorul relației (P.4.36), valorile K_0 pentru fiecare din cele 3 situații și reprezentând grafic $\ln K_0 = f(T)$, în urma liniarizării se obține (figura

$$4.7): d \ln K_0 / dT = -1,04 \cdot 10^{-3} \text{ sau } d \ln \left(\overline{h_0^2} \right) / dT = -\frac{2}{3} \cdot 1,04 \cdot 10^{-3} = -0,69 \cdot 10^{-3}.$$

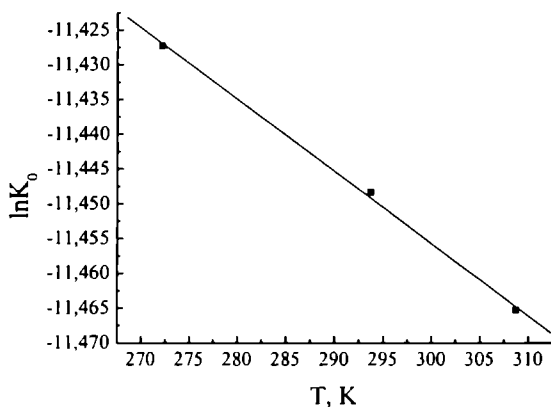


Figura 4.7. Dependența $\ln K_0$ de temperatură pentru datele din problema 4.5.17

4.5.18. O soluție de polimer s-a răcit foarte încet până la separarea fazelor, astfel încât cele două faze să fie în echilibru. Analiza celor două faze a arătat că fracția de polimer în faza diluată este $\varphi'_2 = 0,01$, iar în faza concentrată, $\varphi''_2 = 0,89$. Pe baza teoriei Flory-Huggins, să se calculeze parametrul de interacțiune polimer-solvent.

Rezolvare:

Considerând că parametrul de interacțiune χ nu variază cu fracția de volum a polimerului, ținând seama de (4.13), condiția de echilibru (4.24), devine:

$$RT \left[\ln(1 - \varphi'_2) + \left(1 - \frac{1}{x}\right) \varphi'_2 + \chi \varphi'^2_2 \right] = RT \left[\ln(1 - \varphi''_2) + \left(1 - \frac{1}{x}\right) \varphi''_2 + \chi \varphi''^2_2 \right]$$

de unde rezultă că:

$$\chi = \frac{\ln \frac{1 - \varphi'_2}{1 - \varphi''_2} + \left(1 - \frac{1}{x}\right) (\varphi'_2 - \varphi''_2)}{\varphi''^2_2 - \varphi'^2_2} \quad (\text{P.4.44})$$

sau, la $x \gg 1$:

$$\chi = \frac{\ln \frac{1 - \varphi'_2}{1 - \varphi''_2} + \varphi'_2 - \varphi''_2}{\varphi''^2_2 - \varphi'^2_2} \quad (\text{P.4.45})$$

Înlocuind cu valorile cunoscute, se obține: $\chi = \frac{\ln 9 + 0,01 - 0,89}{0,7921 - 0,0001} = 1,67$.

4.5.19. Pentru o soluție de polimer de diferite concentrații, dacă prin răcire se produce separarea fazelor, se poate obține curba punctelor de ceață sau curba de precipitare astfel: se răcește foarte încet soluția (1-2⁰/10 min) și se observă vizual apariția turbidității. Maximul curbei în reprezentarea temperaturi de precipitare, T_p , în funcție de fracția de volum a polimerului, φ_2 , se numește temperatură critică (T_{cr}). Știind că la punctul critic este îndeplinită relația (4.26), să se obțină relația (4.29).

Rezolvare:

Derivând (4.13) în raport cu φ_2 , se obține:

$$\frac{\partial \mu_1}{\partial \varphi_2} = RT \left(-\frac{1}{1-\varphi_2} + 1 - \frac{1}{x} + 2\chi\varphi_2 \right) \quad (\text{P.4.46})$$

iar

$$\frac{\partial^2 \mu_1}{\partial \varphi_2^2} = RT \left[-\frac{1}{(1-\varphi_2)^2} + 2\chi \right] \quad (\text{P.4.47})$$

Punând condiția de punct critic, din (P.4.47) rezultă:

$$\chi_{cr} = \frac{1}{2(1-\varphi_{2cr})^2} \quad (\text{P.4.48})$$

Astfel, (P.4.46) la punctul critic este: $RT \left(-\frac{1}{1-\varphi_{2cr}} + 1 - \frac{1}{x} + \frac{\varphi_{2cr}}{(1-\varphi_{2cr})^2} \right) = 0$

sau, după rearanjarea termenilor: $\left(1 - \frac{1}{x}\right)\varphi_{2cr}^2 + \frac{2}{x}\varphi_{2cr} - \frac{1}{x} = 0$. Soluția acestei ecuații este:

$$\varphi_{2cr} = \frac{1}{1+x^{1/2}} \quad (4.28)$$

Introducând această relație în (P.4.48), $\chi_{cr} = \frac{1}{2\left(1 - \frac{1}{1+x^{1/2}}\right)^2} = \frac{(1+x^{1/2})^2}{2x}$,

adică

$$\chi_{cr} = \frac{1}{2} + \frac{1}{x^{1/2}} + \frac{1}{2x} \quad (4.27)$$

Dar, la punctul critic, relația (4.18) se scrie:

$$\frac{1}{2} - \chi_{cr} = \psi - \frac{\psi\theta}{T_{cr}} \quad (P.4.49)$$

sau

$$\frac{1}{T_{cr}} = \frac{1}{\theta} - \frac{1}{\psi\theta} \left(\frac{1}{2} - \chi_{cr} \right) \quad (P.4.50)$$

Înlocuind (4.27) în (P.4.50), se obține, în final, relația (4.29).

4.5.20. Să se calculeze parametrul de solubilitate al acetonei la 20°C din căldura de vaporizare la temperatura sa de fierbere (56°C), $(\Delta H_v)_{56^\circ C} = 7231$ cal/mol și capacitățile calorice ale acetonei în stare lichidă și în stare de gaz:

$$C_{p(l)} = 17,251 + 44,31 \cdot 10^{-3} \cdot T \text{ cal/mol} \cdot K$$

$$C_{p(g)} = 5,371 + 49,227 \cdot 10^{-3} \cdot T - 15,182 \cdot 10^{-6} \cdot T^2 \text{ cal/mol} \cdot K$$

Se cunoaște că densitatea acetonei la 20°C este 0,791 g/cm³.

Rezolvare:

Întrucât $(\Delta H_v)_{56^\circ C}$ reprezintă energia necesară transformării unui mol de acetonă în vaporii săi la temperatura indicată, de 56°C, $(\Delta H_v)_{20^\circ C}$ este energia necesară transformării unui mol de acetonă în stare gazoasă evaluată la o temperatură inferioară, 20°C. Această mărime are valoare mai mare decât cea a $(\Delta H_v)_{56^\circ C}$ și cuprinde: energia consumată în procesul de încălzire de la 20°C la 56°C, entalpia de vaporizare propriu-zisă, la temperatura de fierbere și, energia degajată prin răcirea gazului de la 56°C la 20°C. Astfel, $(\Delta H_v)_{20^\circ C}$ se poate scrie:

$$(\Delta H_v)_{20^\circ C} = \int_{273,16+20}^{273,16+56} C_{p(l)} dT + (\Delta H_v)_{56^\circ C} - \int_{273,16+20}^{273,16+56} C_{p(g)} dT \quad (P.4.51)$$

329,16

$$\int_{293,16}^{329,16} (17,251 + 44,31 \cdot 10^{-3} \cdot T) dT = 17,251 \cdot (329,16 - 293,16) +$$

293,16

$$+ \frac{44,31 \cdot 10^{-3}}{2} (329,16^2 - 293,16^2) = 17,251 \cdot 36 + \frac{44,31 \cdot 10^{-3} \cdot 22403,52}{2} =$$

$$= 1117,39 \text{ cal/mol}$$

și

329,16

$$\int_{293,16}^{329,16} (5,371 + 49,227 \cdot 10^{-3} \cdot T - 15,182 \cdot T^2) dT =$$

293,16

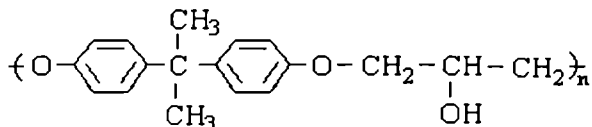
$$= 5,371 \cdot 36 + \frac{49,227 \cdot 10^{-3} \cdot 22403,52}{2} - \frac{15,182 \cdot 10^{-6}}{3} (329,16^3 - 293,16^3) =$$

$$= 691,8 \text{ cal/mol}$$

$$(\Delta H_v)_{20^\circ C} = 1117,39 + 7231 - 691,8 = 7656,59 \text{ cal/mol.}$$

Folosind (4.43) și știind că $R = 1,987 \text{ cal/mol} \cdot K$, se obține $\delta = 9,82 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$.

4.5.21. Să se afle parametrul de solubilitate al rășinii epoxidice diglicidil eterul bisfenolului A, cu densitatea $1,15 \text{ g/cm}^3$ și următoarea unitate structurală:

**Rezolvare:**

Grupele de atomi din unitatea structurală de mai sus sunt (vezi tabelul 4.3):

Grupa	F, (cal · cm ³) ^{1/2} /mol	Numărul de grupe	ΣF, (cal · cm ³) ^{1/2} /mol
-CH ₃	148,3	2	296,60
-CH ₂ -	131,5	2	263,00
>CH-	85,99	1	85,99
>C<	32,03	1	32,03
-CH= (aromatic)	117,12	8	936,96
-C= (aromatic)	98,12	4	392,48
-O- (eter, acetal)	114,98	2	229,96
-OH	225,84	1	225,84
Ciclu de 6 atomi	-23,44	2	-46,88
Substituție para	40,33	2	80,66
Total			2496,64

Plecând de la relația (4.48), în care $M_{us} = 284$ g/mol și ținând seama de datele din tabelul de mai jos, se obține $\delta = \frac{1,15 \cdot 2496,64}{284} = 10,10$ (cal/cm³)^{1/2}

4.5.22. Să se găsească o relație între entalpia de amestecare la formarea unei soluții de polimer și parametrii de solubilitate ai componentilor.

Rezolvare:

Fie δ_1 și δ_2 parametrii de solubilitate pentru solvent și, respectiv, polimer. Presupunând că E_i și E_f sunt energia internă a componentilor (solvent, polimer) înainte de amestecare, respectiv în soluție, energia internă de amestecare este: $E_M = E_f - E_i$. În medii condensate, datorită incompresibilității, $E_M \cong H_M$. Deci:

$$H_M = E_f - E_i \quad (P.4.52)$$

Dacă se folosesc N_1 molecule de solvent și N_2 molecule de polimer, v_1 este volumul unei molecule de solvent, iar v_2 – volumul unei molecule de polimer, volumul soluției este: $v_{sol} = N_1 v_1 + N_2 v_2$.

Se presupune că fiecare moleculă de solvent dispune de z_1 locuri de contact direct cu moleculele proprii sau segmentele polimerului. Se definește în același mod mărimea z_2 pentru fiecare moleculă de polimer.

Se notează cu:

ϵ_{11} – energia de interacțiune a unui contact dintre două molecule de solvent;

ϵ_{22} – mărimea corespunzătoare pentru două molecule de polimer;

$\epsilon_{12} = \epsilon_{21}$ – energia de interacțiune a unui contact moleculă solvent – moleculă de polimer.

Toate aceste energii de interacțiune sunt energii de atracție, așa încât, prin convenția de semn, au valori negative (dacă se consideră că ϵ_{11} , ϵ_{22} și $\epsilon_{12} > 0$). În consecință, energia de interacțiune a unei molecule de solvent cu vecinii apropiați (directi) este dată de:

$$-\left(z_1 \epsilon_{11} \frac{N_1 v_1}{v_{sol}} + z_1 \epsilon_{12} \frac{N_2 v_2}{v_{sol}} \right) \quad (P.4.53)$$

unde $N_1 v_1 / v_{sol}$ și $N_2 v_2 / v_{sol}$ sunt fracțiile de volum ale solventului, respectiv, polimerului, care reprezintă probabilitatea de a găsi în vecinătatea unei molecule de solvent o moleculă de solvent, respectiv de polimer.

Prin analogie cu (P.4.53), pentru o moleculă de polimer se obține:

$$-\left(z_2 \epsilon_{22} \frac{N_2 v_2}{v_{\text{sol}}} + z_2 \epsilon_{12} \frac{N_1 v_1}{v_{\text{sol}}} \right) \quad (\text{P.4.54})$$

Pentru evaluarea energiei de interacțiune, luând în considerare toate cele N_1 molecule de solvent, se scrie:

$$-\left(\frac{z_1 \epsilon_{11}}{2} \frac{N_1^2 v_1}{v_{\text{sol}}} + z_1 \epsilon_{12} \frac{N_1 N_2 v_2}{v_{\text{sol}}} \right) \quad (\text{P.4.55})$$

Analog, pentru cele N_2 molecule de polimer

$$-\left(\frac{z_2 \epsilon_{22}}{2} \frac{N_2^2 v_2}{v_{\text{sol}}} + z_2 \epsilon_{12} \frac{N_1 N_2 v_1}{v_{\text{sol}}} \right) \quad (\text{P.4.56})$$

Factorul 1/2 folosit în (P.4.55) și (P.4.56) elimină considerarea de două ori a perechilor solvent-solvent și polimer-polimer. Totodată:

$$-\frac{z_1 \epsilon_{12} N_1 N_2 v_2}{v_{\text{sol}}} = -\frac{z_2 \epsilon_{12} N_1 N_2 v_1}{v_{\text{sol}}}$$

întrucât reprezintă energia de interacțiune solvent-polimer ($N_1 + N_2$ molecule). Pentru a se obține energia totală de interacțiune în soluție, se însumează (P.4.55) cu (P.4.56), luând doar o dată contribuția interacțiunilor solvent-polimer:

$$\mathbf{E}_f = -\left(\frac{z_1 \epsilon_{11}}{2} \frac{N_1^2 v_1}{v_{\text{sol}}} + \frac{z_2 \epsilon_{22}}{2} \frac{N_2^2 v_2}{v_{\text{sol}}} + z_1 \epsilon_{12} \frac{N_1 N_2 v_2}{v_{\text{sol}}} \right) \quad (\text{P.4.57})$$

Utilizând același raționament pentru calculul \mathbf{E}_i , rezultă:

$$\mathbf{E}_i = -\left(\frac{z_1 \epsilon_{11} N_1}{2} + \frac{z_2 \epsilon_{22} N_2}{2} \right) \quad (\text{P.4.58})$$

deoarece fracțiile de volum în cazul componentelor neamestecați sunt identice și egale cu unitatea. Prin urmare, entalpia de amestecare a celor N_1 molecule de solvent cu N_2 molecule de polimer va fi:

$$\mathbf{H}_M = -\left(\frac{z_1 \epsilon_{11}}{2} \frac{N_1^2 v_1}{v_{\text{sol}}} + \frac{z_2 \epsilon_{22}}{2} \frac{N_2^2 v_2}{v_{\text{sol}}} + z_1 \epsilon_{12} \frac{N_1 N_2 v_2}{v_{\text{sol}}} \right) - \left(-\frac{z_1 \epsilon_{11} N_1}{2} - \frac{z_2 \epsilon_{22} N_2}{2} \right) \quad (\text{P.4.59})$$

Știind că fracțiile de volum în soluție sunt: $\varphi_1 = N_1 v_1 / v_{\text{sol}}$ și $\varphi_2 = N_2 v_2 / v_{\text{sol}}$, iar $\varphi_1 + \varphi_2 = 1$, relația (P.4.59) devine:

$$\mathbf{H}_M = \frac{z_1 \varepsilon_{11} N_1}{2} \left(1 - \frac{N_1 v_1}{v_{\text{sol}}} \right) + \frac{z_2 \varepsilon_{22} N_2}{2} \left(1 - \frac{N_2 v_2}{v_{\text{sol}}} \right) - \frac{z_1 \varepsilon_{12} N_1 N_2 v_2}{v_{\text{sol}}} \quad \text{și}$$

$$\mathbf{H}_M = \frac{z_1 \varepsilon_{11} N_1}{2} \varphi_2 + \frac{z_2 \varepsilon_{22} N_2}{2} \varphi_1 - z_1 \varepsilon_{12} N_1 \varphi_2 \quad (\text{P.4.60})$$

Dacă $v_2/v_1 = x$, atunci $\varphi_1 = \frac{N_1}{N_1 + xN_2}$ și $\varphi_2 = \frac{xN_2}{N_1 + xN_2}$ și, în plus:

$$z_2 = xz_1 \quad (\text{P.4.61})$$

astfel încât (P.4.60) va fi:

$$\mathbf{H}_M = \frac{z_1 \varepsilon_{11} N_1}{2} \varphi_2 + \frac{z_1 \varepsilon_{22} x N_2}{2} \varphi_1 - z_1 \varepsilon_{12} N_1 \varphi_2 \quad (\text{P.4.62})$$

Întrucât $xN_2 \varphi_1 = \frac{xN_2 N_1 v_1}{v_{\text{sol}}} = \frac{N_1 xN_2 v_1}{v_{\text{sol}}} = N_1 \varphi_2$, relația (P.4.62) devine:

$$\mathbf{H}_M = \frac{z_1 \varepsilon_{11} N_1}{2} \varphi_2 + \frac{z_1 \varepsilon_{22} N_1}{2} \varphi_2 - z_1 \varepsilon_{12} N_1 \varphi_2 \quad (\text{P.4.63})$$

În conformitate cu postulatul lui van Laar, se consideră că $\varepsilon_{12} = (\varepsilon_{11} \cdot \varepsilon_{22})^{1/2}$. Cu această considerație, (P.4.63) ia forma:

$$\mathbf{H}_M = \left[\frac{z_1 \varepsilon_{11}}{2} + \frac{z_1 \varepsilon_{22}}{2} - z_1 (\varepsilon_{11} \varepsilon_{22})^{1/2} \right] N_1 \varphi_2 \quad (\text{P.4.64})$$

sau $\mathbf{H}_M = \left[\left(\frac{z_1 \varepsilon_{11}}{2} \right)^{1/2} - \left(\frac{z_1 \varepsilon_{22}}{2} \right)^{1/2} \right]^2 N_1 \varphi_2$. Prelucrând mai departe, rezultă:

$$\mathbf{H}_M = \left[\left(\frac{z_1 \varepsilon_{11} N_A v_1}{2 v_1 N_A} \right)^{1/2} - \left(\frac{z_1 \varepsilon_{22} N_A v_2}{2 v_2 N_A} \right)^{1/2} \right]^2 N_1 \varphi_2 \quad (\text{P.4.65})$$

Dacă se consideră că inversul energiei molare de coeziune este egal cu energia internă molară de vaporizare, se poate scrie: $\Delta U_{1v} = z_1 \varepsilon_{11} N_A / 2$ și $\Delta U_{2v} =$

$z_1 x \epsilon_{22} N_A / 2$. În același timp $v_1 N_A = V_1$ și $v_2 N_A = V_2$, N_A fiind numărul lui Avogadro. Înlocuind cele de mai sus în (P.4.65), se obține:

$$\mathbf{H}_M = \left[\left(\frac{\Delta U_{1v}}{V_1} \right)^{1/2} v_1^{1/2} - \left(\frac{\Delta U_{2v}}{V_2} \right)^{1/2} v_1^{1/2} \right]^2 N_1 \phi_2 \cdot \text{Ținând seama de (4.42), } \mathbf{H}_M \\ = (\delta_1 - \delta_2)^2 v_1 N_1 \phi_2, \text{ sau}$$

$$\mathbf{H}_M = (\delta_1 - \delta_2)^2 \frac{v_1 N_1}{V_{\text{sol}}} \phi_2 v_{\text{sol}} = (\delta_1 - \delta_2)^2 \phi_1 \phi_2 v_{\text{sol}} \quad (\text{P.4.66})$$

Împărțind această ultimă relație la numărul de moli ($n_1 + n_2$), se obține entalpia molară de amestecare, H_M , conform relației (4.44).

4.5.23. Să se obțină, pe baza teoriei Flory-Huggins, următoarea relație dintre parametrul de interacțiune polimer-solvent, χ , și parametrii de solubilitate δ_1 și δ_2 :

$$\chi = \frac{(\delta_1 - \delta_2)^2}{RT} V_1^0 \quad (\text{P.4.67})$$

în care V_1^0 este volumul molar al solventului în stare pură. Să se comenteze limitările acestei relații.

Rezolvare:

Conform teoriei Flory-Huggins, entalpia de amestecare, \mathbf{H}_M , a n_1 moli solvent cu n_2 moli polimer este dată de relația (4.11).

Din egalarea relațiilor (4.11) cu (P.4.66) se obține: $\chi = \frac{(\delta_1 - \delta_2)^2}{RT} \frac{\phi_1 \phi_2 v_{\text{sol}}}{n_1 \phi_2}$, sau

$$\chi = \frac{(\delta_1 - \delta_2)^2}{RT} \frac{n_1 v_1}{n_1 v_1 + n_2 v_2} (n_1 v_1 + n_2 v_2), \text{ adică}$$

$$\chi = \frac{(\delta_1 - \delta_2)^2}{RT} V_1 \quad (\text{P.4.68})$$

Relația (P.4.68) se transformă în (P.4.67) dacă $\lim_{\phi_2 \rightarrow 0} V_1 = V_1^0$. Prin urmare, aplicabilitatea relației (P.4.67) este limitată la soluții foarte diluate.

4.5.24. Calculați compoziția unui amestec de n-hexan, 1-butanol și dioctilftalat care ar putea avea aceleași proprietăți de solvent cu tetrahidrofuranul. Se folosesc datele din tabelul 4.2 pentru parametrii Hansen ai diferiților solvenți la 25°C.

Rezolvare:

Parametrul de solubilitate al unui amestec de lichide miscibile, δ , se poate calcula cu ajutorul relației (4.50). Dacă se are în vedere forma tricomponentă a parametrului de solubilitate (relația 4.45), pentru fiecare componentă se poate scrie câte o relație de tipul (4.50).

Se notează fracțiile de volum ale componentelor astfel:

- φ_1 pentru n-hexan;
- φ_2 pentru 1-butanol;
- φ_3 pentru dioctilftalat.

Evident, $\varphi_1 + \varphi_2 + \varphi_3 = 1$ sau $\varphi_3 = 1 - \varphi_1 - \varphi_2$. Se constată că valorile δ_d pentru cele 3 lichide nu sunt foarte diferite, astfel încât vor fi luate în considerare doar δ_p și δ_h .

Folosind (4.50) și valorile δ_p și δ_h din tabelul 4.2 pentru cele 3 lichide, precum și pentru tetrahidrofuran (THF), se obține:

$$\delta_{p(\text{THF})} = 2,8 = \varphi_1 \cdot 0 + \varphi_2 \cdot 2,8 + (1 - \varphi_1 - \varphi_2) \cdot 3,4$$

$$\delta_{h(\text{THF})} = 3,9 = \varphi_1 \cdot 0 + \varphi_2 \cdot 7,7 + (1 - \varphi_1 - \varphi_2) \cdot 1,5$$

$$\text{Adică: } \begin{cases} 0,6 = 3,4 \cdot \varphi_1 + 0,6 \cdot \varphi_2 \\ 2,4 = -1,5 \cdot \varphi_1 + 6,2 \cdot \varphi_2 \end{cases}$$

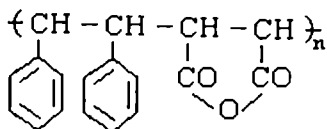
Rezolvând sistemul, rezultă: $\varphi_1 = 0,108$ și $\varphi_2 = 0,388$, iar $\varphi_3 = 1 - 0,108 - 0,388 = 0,504$. Verificând relația pentru δ_d :

$$\delta_d = \varphi_1 \delta_{d1} + \varphi_2 \delta_{d2} + \varphi_3 \delta_{d3} = 0,108 \cdot 7,3 + 0,388 \cdot 7,8 + 0,504 \cdot 8,1 = 7,9, \text{ valoare destul de apropiată de } \delta_{d(\text{THF})} = 8,2.$$

4.5.25. Să se calculeze parametrul de solubilitate al poli(stilben-co-anhidridei maleice), dacă se consideră densitatea copolimerului 1 g/cm³. De ce pentru un asemenea copolimer nu este posibilă aplicarea relației (4.49)?

Rezolvare:

Atât stilbenul, cât și anhidrida maleică, practic, nu homopolimerizează, din motive sterice și de conjugare. Deci nu este posibilă obținerea valorilor δ_1 și δ_2 . Totodată, datorită caracterului electronoacceptor al anhidridei maleice și electronodonor al stilbenului, cei 2 comonomeri dau naștere unui copolimer riguros alternant, a cărui unitate structurală are masă este $M_{us} = 278$ g/mol:



Din tabelul 4.3 se obțin următoarele date:

Grupa	F, (cal·cm ³) ^{1/2} /mol	Numărul de grupe	ΣF, (cal·cm ³) ^{1/2} /mol
>CH-	85,99	4	343,96
(COO) ₂ O	567,29	1	567,29
-CH= (aromatic)	117,12	10	1171,20
-C= (aromatic)	98,12	2	196,24
Ciclu de 6 atomi	-23,44	2	-46,88
Ciclu de 5 atomi	20,99	1	20,99
Conjugare	23,26	2	46,52
Total			2299,32

Folosind relația (4.48), $\delta = \frac{1 \cdot 2299,32}{278} = 8,27 \text{ (cal/cm}^3\text{)}^{1/2}$.

4.5.26. Utilizând parametrii Hansen din tabelele 4.1 și 4.2, să se aprecieze dacă este de așteptat ca polistirenul să se dizolve într-un amestec de metil-etil-cetonă – hexan cu compoziția volumetrică 60/40.

Rezolvare:

Pentru ca amestecul de solvenți să dizolve polimerul, trebuie ca mărimea d (vezi relația 4.46) să fie mai mică decât raza de interacțiune a polimerului, R . În cazul de față se cunosc:

- raza sferei de solubilitate a polistirenului, $R = 6,2 \text{ (cal/cm}^3\text{)}^{1/2}$;

- pentru MEC: $\delta_{d11} = 7,8$; $\delta_{p11} = 4,4$ și $\delta_{h11} = 2,5 \text{ (cal/cm}^3\text{)}^{1/2}$;

- pentru n-hexan: $\delta_{d12} = 7,3$; $\delta_{p12} = 0$ și $\delta_{h12} = 0 \text{ (cal/cm}^3\text{)}^{1/2}$.

Folosind (4.50) și cunoscând că $\varphi_{11} = 0,6$ și $\varphi_{12} = 0,4$, rezultă: $\delta_{d1} = 0,6 \cdot 7,8 + 0,4 \cdot 7,3 = 7,6 \text{ (cal/cm}^3\text{)}^{1/2}$; $\delta_{p1} = 0,6 \cdot 4,4 + 0,4 \cdot 0 = 2,6 \text{ (cal/cm}^3\text{)}^{1/2}$;

$\delta_{h1} = 0,6 \cdot 2,5 + 0,4 \cdot 0 = 1,5 \text{ (cal/cm}^3\text{)}^{1/2}$.

Din tabelul 4.1 se observă că polistirenul are: $\delta_{d2} = 10,4$; $\delta_{p2} = 2,8$ și $\delta_{h2} = 2,1 \text{ (cal/cm}^3\text{)}^{1/2}$. În consecință, aplicarea relației (4.46) conduce la:

$d^2 = 4(10,4 - 7,6)^2 + (2,8 - 2,6)^2 + (2,1 - 1,5)^2 = 31,76 \text{ cal/cm}^3$, de unde $d = 5,6 \text{ (cal/cm}^3\text{)}^{1/2}$. Se observă că $d < R$, deci amestecul de solvenți este de așteptat să dizolve polimerul.

4.5.27. S-a determinat parametrul de solubilitate al unui copolimer etilenă-propilenă slab reticulat prin metoda îmbibării. Folosindu-se diferiți solvenți s-au obținut următoarele date din tabelul de mai jos la o oră de îmbibare și la echilibru. Q și Q_{\max} reprezintă coeficienții de îmbibare sau îmbibările specifice, exprimate în grame de solvent pe 1 g de polimer neîmbibat, la 1 oră și, respectiv, de echilibru. Să se obțină valoarea parametrului de solubilitate din:

a) curba de îmbibare de echilibru – parametru de solubilitate al solvenților;

b) utilizarea relației: $Q = Q_{\max} e^{-KV_1(\delta_1 - \delta_2)^2}$ (P.4.69)

în care K este o constantă.

Solvent	$\delta_1, (\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$	$\rho_1, \text{g}/\text{cm}^3$	$Q, \text{g}/\text{g}$	$Q_{\max}, \text{g}/\text{g}$
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

Rezolvare:

a) În reprezentarea grafică $Q = f(\delta_1)$, maximumul curbei corespunde pe abscisă parametrului de solubilitate al unui solvent ipotetic și care este identic cu parametrul de solubilitate al polimerului. Din figura 4.8 se observă că maximumul corespunde unui parametru de solubilitate egal cu aproximativ $8,2 (\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$.

b) Logaritmând relația (P.4.69), se ajunge la:

$$\left(\frac{1}{V_1} \ln \frac{Q_{\max}}{Q} \right)^{1/2} = K^{1/2} (\delta_1 - \delta_2) \quad (\text{P.4.70})$$

Reprezentând $\left(\frac{1}{V_1} \ln \frac{Q_{\max}}{Q} \right)^{1/2}$ în funcție de δ_1 se obține o dreaptă care

intersectează axa absciselor în punctul $\delta_1 = \delta_2$, în felul acesta determinându-se parametrul de solubilitate al polimerului. Din (P.4.70) se observă că atunci

când $\delta_1 = \delta_2$, $\left(\frac{1}{V_1} \ln \frac{Q_{\max}}{Q} \right)^{1/2} = 0$. Întrucât se presupune că parametrii de

solubilitate ai solvenților folosiți delimitează un interval în care se găsește și parametrul de solubilitate al polimerului, δ_2 , relația (P.4.70) se scrie mai corect

$$\text{astfel: } \pm \left(\frac{1}{V_1} \ln \frac{Q_{\max}}{Q} \right)^{1/2} = K^{1/2} (\delta_1 - \delta_2) \text{ sau } \left(\frac{1}{V_1} \ln \frac{Q_{\max}}{Q} \right)^{1/2} = K^{1/2} (\delta_1 - \delta_2)$$

$$\text{pentru } \delta_1 > \delta_2 \text{ și } - \left(\frac{1}{V_1} \ln \frac{Q_{\max}}{Q} \right)^{1/2} = K^{1/2} (\delta_1 - \delta_2) \text{ pentru } \delta_1 < \delta_2.$$

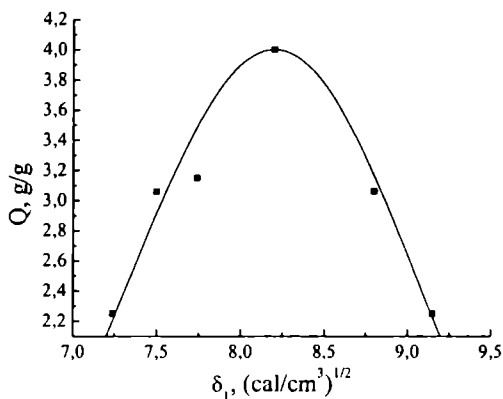


Figura 4.8. Coeficientul de îmbibare în funcție de parametrul de solubilitate al solventului pentru datele din problema 4.5.27

Cu aceste considerații, reprezentând grafic relația (P.4.70), se obține dreapta din figura 4.9.

Conform ecuației dreptei, $\left(\frac{1}{V_1} \ln \frac{Q_{\max}}{Q} \right)^{1/2} = 0$ când $\delta_1 = 8,14 (\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$,

acesta fiind identic cu parametrul de solubilitate al polimerului.

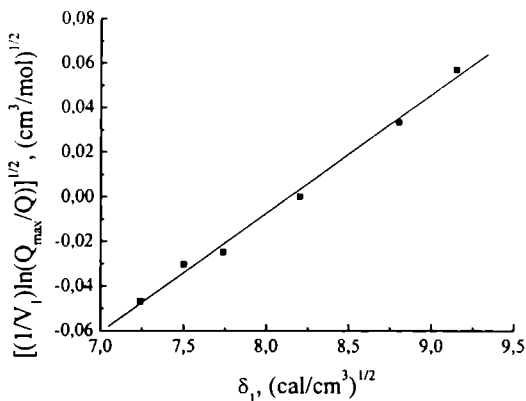


Figura 4.9. Reprezentarea grafică a ecuației P.4.70

4.6. Probleme propuse

4.6.1. Pe baza modelului rețelei pentru amestecuri de substanțe micromoleculare, să se evalueze efectul termic de amestecare asupra legii lui Raoult.

4.6.2. Să se calculeze, folosind teoria Flory-Huggins, numărul de segmente din molecula de polistiren cu masa moleculară 290000 dizolvată în (a) toluen și (b) metil-etil-cetonă (MEC) la 25°C. Se cunosc: densitatea polimerului - 1,083 g/cm³ în toluen și 1,091 g/cm³ în MEC, calculată pe baza presupunerii aditivității volumului, densitatea toluenului - 0,861 g/cm³ și densitatea MEC - 0,799 g/cm³, toate la 25°C.

Răspuns: a) 2506; b) 2950

4.6.3. Să se comenteze valorile diferite ale S_M obținute la problema 4.5.1.

4.6.4. Entalpia de amestecare a două componente micromoleculare este diferită de zero dacă soluția nu este ideală. Ce valoare maximă pozitivă ar putea lua entalpia de amestecare la 25°C, în așa fel încât amestecarea să fie posibilă?

Răspuns: 1718,24 J/mol

4.6.5. Folosind modelul rețelei, să se calculeze probabilitatea termodinamică, Ω , pentru 100 cm³ soluție de stiren în xilen la 20°C și o concentrație de stiren de 10⁻² mol/l. Care este valoarea entropiei de amestecare asociată preparării soluției. Densitatea xilenului la 20°C este 0,86 g/cm³.

Răspuns: $\Omega = 10^{2 \cdot 10^{21}}$, $S_M = 6,38 \cdot 10^{-2}$ J/K

4.6.6. Să se calculeze (a) entalpia de amestecare și (b) energia liberă Gibbs de amestecare la dizolvarea la 25°C a 10⁻⁵ moli poli(metacrilat de metil) cu $\overline{M}_n = 10^5$ și densitatea 1,20 g/cm³ în 150 g cloroform (densitatea 1,49 g/cm³), știind că $\chi = 0,377$, iar volumul de amestecare este zero.

Răspuns: a) $H_M = 9,63$ J; b) $G_M = -15,89$ J

4.6.7. Folosind expresia dată de teoria Flory-Huggins pentru energia liberă de diluare, $\mu_1 - \mu_1^0$, să se calculeze parametrul de interacțiune polimer-solvent pentru o soluție de cauciuc natural ($\overline{M}_n = 2,5 \cdot 10^5$ g/mol) în benzen dacă, din măsurători de presiuni de vapori, se cunosc: $\varphi_2 = 0,250$ și activitatea solventului, $a_1 = 0,989$.

Răspuns: 0,427

4.6.8. Benzenul și siliconul, $\text{CH}_3[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_n\text{Si}(\text{CH}_3)_3$, au fost amestecați în următoarele proporții (φ_1): 0,2, 0,4, 0,6, 0,7, 0,8. Să se calculeze entropia de diluare, $\overline{\Delta S}_1$, și să se reprezinte grafic $\overline{\Delta S}_1/\varphi_2^2$ în funcție de φ_2 , dacă se utilizează relațiile:

$$\overline{\Delta S}_1 = -R \left[\ln \varphi_1 + \left(1 - \frac{1}{x}\right) \varphi_2 \right] \quad (\text{Flory})$$

$$\overline{\Delta S}_1 = -R \left\{ \ln \varphi_1 - \frac{z}{2} \ln \left[1 - \frac{2}{z} \left(1 - \frac{1}{x}\right) \varphi_2 \right] \right\} \quad (\text{Miller})$$

Să se compare rezultatele obținute folosind ecuațiile de mai sus, cunoscând că $x = 100$ și $z = 4$.

Răspuns:

$\overline{\Delta S}_1$, J/mol · K (Flory)	6,80	2,68	0,95	0,50	0,21
ΔS_1 , J/mol · K (Miller)	5,00	1,76	0,59	0,29	0,12

4.6.9. S-au făcut măsurători de presiuni de vapori pentru sistemul toluen-poli(1-heptenă) la 30°C, folosind aceeași cantitate de polimer (0,1378 g) și cantități variabile de solvent. Datele obținute sunt prezentate alăturat.

W_1 , g	p_1 , cm Hg
0,0012	0,124
0,0048	0,506
0,0077	0,716
0,0133	1,308
0,0279	2,085
0,0579	2,893
0,1239	3,400
0,3153	3,640

Să se calculeze parametrul de interacțiune polimer-solvent dacă se cunosc: $M_2 = \overline{M}_n = 2,24 \cdot 10^5$; ρ_2 (30°C) = 0,863 g/cm³; ρ_1 (30°C) = 0,86 g/cm³, iar p_1^0 (30°C) = 3,686 cm Hg.

Răspuns: 0,56

4.6.10. Măsurători de presiuni de vapori pentru soluțiile de silicon ($x = 100$) în benzen au condus la următorul set de date:

φ_1	0,0843	0,171	0,266	0,356	0,427	0,820
a_1	0,400	0,635	0,850	0,940	0,955	0,995

Să se calculeze valorile parametrului χ și să se reprezinte grafic $\chi = f(\varphi_2)$.

Răspuns: $\chi = 0,78; 0,71; 0,81; 0,80; 0,72; 0,47$

4.6.11. Pentru soluțiile de acetat de celuloză ($\overline{M}_n = 6,5 \cdot 10^4$) în acid acetic s-au determinat experimental punctele de congelare a solventului în funcție de fracția de masă a polimerului și s-au obținut următoarele date:

w_2	0,0506	0,1020	0,1545	0,2082	0,2627
T_c, K	289,64	289,15	288,35	287,36	286,15

Să se calculeze parametrul de interacțiune pentru soluțiile de mai sus, dacă se mai cunosc: $T_c^0 = 289,85 K$, $\Delta H_1^0 = 2803 \text{ cal/mol}$, $\rho_1 (25^\circ C) = 1,049 \text{ g/cm}^3$, $\rho_2 (25^\circ C) = 1,30 \text{ g/cm}^3$.

Răspuns: - 1,55, - 1,18, - 0,94, - 0,82, - 0,68

4.6.12. Să se determine entropia de amestecare și entropia de diluare care însoțesc formarea unei soluții de polistiren în benzen cu concentrația de 1 g/100 cm^3 cu ajutorul teoriei Flory-Huggins. Să se compare cu valorile obținute dacă amestecarea ar fi ideală. Masa moleculară a polistirenului este $3 \cdot 10^5 \text{ g/mol}$, densitatea sa $1,05 \text{ g/cm}^3$ și densitatea benzenului $0,874 \text{ g/cm}^3$ la temperatura de $25^\circ C$ la care se face dizolvarea. Se consideră că amestecarea se face fără variație de volum.

Răspuns: $S_M = 8,84 \cdot 10^{-2} \text{ J/K}$, $\overline{\Delta S}_1 = 4,04 \cdot 10^{-4} \text{ J/mol} \cdot K$; $S_{Mid} = 3,8 \cdot 10^{-4}$,
 $\overline{\Delta S}_{lid} = 7,8 \cdot 10^{-9} \text{ J/mol} \cdot K$

4.6.13. Pentru sistemul polistiren-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.

Răspuns: $G_M = - 15,63 \text{ J}$, $G_{Mid} = - 0,11 \text{ J}$

4.6.14. Datele de presiune osmotică obținute pentru soluții de polistiren cu $\overline{M}_n = 1,6 \cdot 10^6$ au condus la următoarele valori pentru cel de al doilea coeficient virial:

a) $2,88 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{cm}^3 / \text{g}^2$ în diclorețan (DCE)

b) $-0,37 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{cm}^3 / \text{g}^2$ în ciclohexan (CH).

În ambele cazuri temperatura a fost $22^\circ C$. Cunoscând $\rho_2 = 1,05 \text{ g/cm}^3$, $\rho_{C_2H_4Cl_2} = 1,24 \text{ g/cm}^3$ și $\rho_{(CH_2)_6} = 0,77 \text{ g/cm}^3$, să se calculeze parametrul de interacțiune polimer-solvent și să se precizeze care solvent este mai bun.

Răspuns: $\chi_{DCE} = 0,475$, $\chi_{CH} = 0,504$; DCE este solvent mai bun

4.6.15. Folosind modelul rețelei cvasicristaline, să se obțină pentru $(\mu_1 - \mu_1^0)$ o relație similară cu (P.4.25).

4.6.16. Măsurătorile osmotice efectuate pe o soluție diluată de poliizobutilenă ($\bar{M}_n = 1,46 \cdot 10^6$) în toluen au condus pentru cel de-al doilea coeficient virial la

Temperatura, $^{\circ}\text{C}$	$A_2 \cdot 10^4, \text{cm}^3 \text{mol/g}^2$
-5	0,41
0	0,68
5	0,95

valorile din tabel.

Să se obțină pentru acest sistem:

a) temperatura la care sunt întrunite condițiile de solvent θ ;

b) parametrul entropiei de diluare, ψ ;

c) parametrul entalpiei de diluare la 0°C .

Se dau: $\bar{v}_2 = 1 \text{ cm}^3/\text{g}$, $V_1 = 106,1 \text{ cm}^3/\text{mol}$, ambele la 0°C .

Răspuns: a) $\theta = -8^{\circ}\text{C}$; b) $\psi = 0,16$; c) $\kappa = 0,15$

4.6.17. Măsurătorile de presiune osmotică, realizate pentru sistemul cis-1,4-polibutadienă-acetat de izobutil la diferite concentrații și temperaturi folosind trei fracții de polimer cu masă moleculară diferită, au condus la valorile din tabelul de mai jos.

Cunoscând că $\bar{v}_2 = 1,1 \text{ cm}^3/\text{g}$ și $V_1 = 133,8 \text{ cm}^3/\text{mol}$ la 25°C , să se calculeze parametrii ψ , θ și κ la aceeași temperatură.

Fracția	T, $^{\circ}\text{C}$	$c_2 \cdot 10^2, \text{g/cm}^3$	$\Pi/c_2, \text{gf.cm/g}$	$c_2 \cdot 10^2, \text{g/cm}^3$	$\Pi/c_2, \text{gf.cm/g}$	$c_2 \cdot 10^2, \text{g/cm}^3$	$\Pi/c_2, \text{gf.cm/g}$
I	30	1,021	126,0	0,705	119,8	0,298	112,5
	25	1,027	114,4	0,710	111,9	0,300	108,7
	23	1,029	111,1	0,711	109,6	0,301	107,7
II	21	1,030	150,7	0,783	150,5	0,522	150,2
	19	1,033	146,1	0,785	146,9	0,523	147,9
III	20	0,926	164,2	0,708	164,5	0,504	164,7

Răspuns: $\psi = 0,26$; $\theta = 20,5^{\circ}\text{C}$; $\kappa = 0,256$

4.6.18. Valorile pentru cel de-al doilea coeficient virial (A_2) pentru cauciucul poli(dimetilsiloxanic) în diferiți solvenți, precum și valorile volumelor molare ale solvenților la 25°C , sunt date în tabelul de mai jos.

Să se calculeze χ pentru fiecare sistem polimer-solvent cunoscând că densitatea polimerului este $0,960 \text{ g/cm}^3$.

Solvent	$V_1, \text{cm}^3/\text{mol}$	$A_2, \text{cm}^3 \cdot \text{mol}/\text{g}^2$
$[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_4]$	307,8	$6,35 \cdot 10^{-4}$
n-heptan	147,5	$6,47 \cdot 10^{-4}$
toluen	106,9	$4,06 \cdot 10^{-4}$

Răspuns:

Solvent	χ
$[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_4]$	0,320
n-heptan	0,412
toluen	0,460

4.6.19. Al doilea coeficient virial (Γ_2) pentru un eșantion de polistiren ($\overline{M}_n = 4,8 \cdot 10^6$) în toluen ($\rho = 0,845 \text{ g/cm}^3$ la 25°C) este $219 \text{ cm}^3/\text{g}$ la 25°C . Volumul specific parțial al polimerului în soluție în aceleași condiții este $0,91 \text{ cm}^3/\text{g}$. Să se calculeze χ .

Răspuns: 0,494

4.6.20. S-a preparat o soluție de poli(metacrilat de metil) ($\rho_2 = 1,20 \text{ g/cm}^3$, $\overline{M}_n = 3,5 \cdot 10^5$) în cloroform ($\rho_1 = 1,49 \text{ g/cm}^3$ la 20°C) prin dizolvarea a 100 mg de polimer în 250 ml solvent. Știind că parametrul de interacțiune polimer-solvent este 0,377, să se obțină presiunea osmotică a soluției rezultate.

Răspuns: $4 \cdot 10^{-5} \text{ atm}$

4.6.21. Al doilea coeficient virial, Γ_2 , pentru o probă de poliizobutenă ($\overline{M}_n = 420000$) în clorbenzen la 25°C este $94,5 \text{ cm}^3/\text{g}$. Să se calculeze presiunea osmotică, în gf/cm^2 , pentru o soluție poliizobutenă-clorbenzen cu concentrația $7 \cdot 10^{-6} \text{ mol/l}$ la 25°C și să se compare cu valoarea obținută dacă soluția ar fi considerată ideală. Densitatea clorbenzenului este $1,1 \text{ g/cm}^3$.

Răspuns: $\Pi = 0,23 \text{ gf/cm}^2$; $(\Pi)_{\text{ideal}} = 0,18 \text{ gf/cm}^2$

4.6.22. Măsurătorile osmotice făcute pe mai multe soluții apoase din aceeași proteină globulară, la 27°C , au condus la următoarele rezultatele din tabelul de mai jos.

- Să se calculeze masa moleculară a proteinei și al doilea coeficient virial;
- Să se afle parametrul de interacțiune și volumul exclus și să se compare cu volumul molar parțial al proteinei, știind că volumul său specific parțial, \bar{v}_2 , este $0,75 \text{ cm}^3/\text{g}$. Densitatea apei la 27°C este $0,996 \text{ g/cm}^3$.

$c_2, \text{mg/cm}^3$	$\Pi, \text{mm H}_2\text{O}$
1	1,64
2	3,29
3	4,95
4	6,62
5	8,31

Răspuns: a) $M = 156186 \text{ g/mol}$; b) $\chi = 0,499$, $u_{N_A} = 1,03 \text{ m}^3/\text{mol}$,
 $\bar{V}_2 = 0,12 \text{ m}^3/\text{mol}$

4.6.23. Care este presiunea osmotică a unei soluții de 1 g glucoză ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$) în 1000 cm^3 apă la 1 atm și 25°C ?

Răspuns: 0,135 atm sau 102,6 torr

4.6.24. Masa moleculară a unui polimer determinată din măsurători de presiune osmotică într-un solvent θ este 20000. Ce presiune osmotică (în atm) se va obține pentru o soluție cu concentrația de 1,20 g/dl la 30°C ? Dacă se folosește un solvent bun, se va obține o masă moleculară diferită?

Răspuns: 0,015 atm; nu

4.6.25. La măsurarea presiunii osmotice pentru o soluție 0,22 g/100 cm^3 de poli(clorură de vinil) în toluen la 25°C s-a obținut o diferență de 7,1 mm între nivelul soluției de polimer și cel al solventului. a) Care este presiunea osmotică (în atm) a soluției? b) Dacă al doilea coeficient virial al poli(clorurii de vinil) în toluen este $\Gamma_2 = 200 \text{ cm}^3/\text{g}$, să se calculeze \bar{M}_n a polimerului. Se cunoaște că densitatea toluenului la 25°C este $0,867 \text{ g/cm}^3$.

Răspuns: a) $5,95 \cdot 10^{-4} \text{ atm}$; b) 130200 g/mol

4.6.26. O probă de poliizobutenă are $\bar{M}_n = 400000$. Al doilea coeficient virial al polimerului în soluție de clorbenzen la 25°C este $\Gamma_2 = 94,5 \text{ cm}^3/\text{g}$. Să se calculeze presiunea osmotică în gf/cm^2 a unei soluții din acest polimer cu concentrația de 0,30 g/dl în clorbenzen la 25°C . Să se compare această valoare cu cea calculată pentru o soluție ideală.

Răspuns: $\Pi = 23,54 \cdot 10^{-5} \text{ atm}$, $\Pi_{\text{ideal}} = 1,83 \cdot 10^{-5} \text{ atm}$

4.6.27. O probă de polistiren a fost dizolvată în benzen pentru a obține diferite concentrații cunoscute. Măsurarea presiunii osmotice pentru aceste soluții, la 30°C , a condus la obținerea datelor din tabelul de mai jos. Să se afle:

c, g/dl	Presiunea osmotică, cm C ₆ H ₆
0,260	0,140
0,540	0,516
0,755	0,966
0,920	1,389
1,025	1,730

a) \overline{M}_n a polistirenului;
 b) al doilea coeficient virial;
 c) parametrul de interacțiune polistiren-benzen la 30°C.
 Densitatea benzenului la 30°C este 0,868, iar a polimerului - 1,05 g/cm³.

Răspuns: a) 1973348 g/mol; b) $A_2 = 5 \cdot 10^{-4} \frac{\text{cm}^3 \cdot \text{mol}}{\text{g}^2}$; c) $\chi = 0,45$

4.6.28. Vâscozitatea intrinsecă a poliizobutenei ($M_2 = 5,58 \cdot 10^5$ g/mol) în ciclohexan la 30°C este 2,48 dl/g, iar a aceluiași polimer în benzen la 24°C (temperatura θ) este 0,799 dl/g. Să se calculeze:

- distanța dintre capetele lanțului cu dimensiuni neperturbate;
- distanța dintre capetele lanțului în ciclohexan la 30°C;
- factorul de expansiune de volum în ciclohexan la 30°C.

Se cunoaște $\Phi = 2,5 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.

Răspuns: a) 536 Å; b) 821 Å; c) 4,04

4.6.29. Măsurătorile de vâscozitate făcute pentru soluții de cis-1,4-polibutadienă fracționată în toluen au condus la următoarele valori pentru vâscozitățile intrinseci:

Fracția	$[\eta]$ în toluen la 30°C, dl/g	$[\eta]_0$ în n-heptan la -1°C, dl/g
1	2,267	0,890
2	1,493	0,672
3	1,056	0,508

În toluen, la 30°C, s-a găsit următoarea dependență a vâscozității intrinseci de masa moleculară: $[\eta] = 2,27 \cdot 10^{-4} M_2^{0,75}$. Să se obțină o relație între rădăcina pătrată a distanței pătratice medii dintre capetele lanțului neperturbat și masa moleculară a polimerului. Constanta universală $\Phi = 2,5 \cdot 10^{21} \text{ dl/mol} \cdot \text{cm}^3$.

Răspuns: $(\overline{h}_0^2)^{1/2} = 0,75 \cdot 10^{-8} M_2^{1/2} \text{ cm}$

4.6.30. O serie de soluții de polistiren în ciclohexan cu diferite mase moleculare au fost răcite cu viteză foarte mică pentru a se putea observa temperaturile de precipitare, T_p . Din maximul $T_p = f(\varphi_2)$ s-a obținut

$T_{cr}, ^\circ\text{C}$	$M_2, \text{g/mol}$
31,3	920000
27,8	182000
23,9	63900
19,5	31500

temperatura critică, T_{cr} , pentru fiecare soluție. Presupunând că volumul unei unități monomere este identic cu al ciclohexanului, să se calculeze θ și ψ .

Răspuns: $\theta = 306,75 \text{ K}$ sau $33,59^\circ\text{C}$, $\psi = 1,198$

4.6.31. O cantitate de poliizobutenă cu masa moleculară $1,46 \cdot 10^6$ s-a dizolvat în toluen, la 65°C . Soluția s-a răcit apoi încet până a devenit opalescentă. Cunoscând densitatea polimerului, $0,92 \text{ g/cm}^3$, și volumul molar al solventului, $106,9 \text{ cm}^3/\text{mol}$, să se calculeze fracția de volum a polimerului în faza separată.

Răspuns: 0,0081

4.6.32. Pentru diferite fracții de poliizobutenă dizolvată în etilbenzen se dau valorile temperaturilor critice, T_{cr} , și ale maselor moleculare, M_2 , ale polimerului:

$T_{cr}, ^\circ\text{C}$	$M_2, \text{g/mol}$
24,4	$8,2 \cdot 10^6$
23,8	$1,8 \cdot 10^6$
17,0	$1,8 \cdot 10^5$
10,7	$5,4 \cdot 10^4$

Să se calculeze temperatura θ și parametrul entropiei de diluare ψ . Se cunosc: densitatea polimerului – $0,92 \text{ g/cm}^3$ și volumul molar al etilbenzenului – $122 \text{ cm}^3/\text{mol}$.

Răspuns: $\theta = 299,4 \text{ K}$ sau $26,2^\circ\text{C}$, $\psi = 0,856$

4.6.33. Pentru sistemul cis-1,4-polibutadienă/n-heptan s-au evidențiat următoarele temperaturi critice în funcție de valoarea masei moleculare a polimerului. Să se afle temperatura θ pentru polimer în n-heptan și parametrul entropiei de diluare, ψ .

$M_2 \cdot 10^{-3} \text{ g/mol}$	$T_{cr}, ^\circ\text{C}$
295	-14,0
940	-8,5
1550	-6,8

Răspuns: $\theta = 272,5 \text{ K}$ sau $-0,7^\circ\text{C}$, $\psi = 0,272$

4.6.34. Să se determine fracțiile de volum și parametri de interacțiune polimer-solvent la care are loc separarea fazelor în sistemul polistiren-ciclohexan pentru următoarele mase moleculare ale polimerului : a) $5,1 \cdot 10^4$, b) $1,66 \cdot 10^5$ și c) $5,27 \cdot 10^5$ g/mol. Densitatea polistirenului amorf este 1,05, iar a ciclohexanului $0,80$ g/cm³. Să se explice variația acestora cu masa moleculară.

Răspuns: a) $\varphi_{2cr} = 0,044$ și $\chi_{cr} = 0,55$; b) $\varphi_{2cr} = 0,025$ și $\chi_{cr} = 0,53$;
c) $\varphi_{2cr} = 0,014$ și $\chi_{cr} = 0,51$

4.6.35. Să se reprezinte grafic parametri critici φ_{cr} , χ_{cr} și T_{cr} pentru un amestec polimer-solvent în funcție de numărul de segmente ale polimerului, x , dacă relația (4.12) se scrie în forma:

$$G_M = RT(n_1 \ln \varphi_1 + n_2 \ln \varphi_2) + n_1 \varphi_2 B$$

Se cunoaște că mărimea B are valoarea 2 kJ/mol. Să se figureze schematic diadramele $T = f(\varphi_2)$ pentru polimeri cu diferite mase moleculare.

4.6.36. Să se calculeze parametrul de solubilitate al apei la 25°C , știind că valoarea entalpiei de vaporizare la aceeași temperatură este $\Delta H_v = 10,514$ kcal/mol.

Răspuns: $\delta = 23,5$ (cal/cm³)^{1/2} = $48,1$ MPa^{1/2}

4.6.37. Folosind valorile constantelor de atracție molară din tabelul 4.3, să se calculeze parametri de solubilitate pentru:

a) polistiren ($\rho = 1,05$ g/cm³);

b) poliacrilonitril ($\rho = 1,18$ g/cm³);

c) poli(etilentereftalat) ($\rho = 1,38$ g/cm³).

Răspuns: a) $8,86$ (cal/cm²)^{1/2}; b) $12,74$ (cal/cm²)^{1/2}; c) $12,15$ (cal/cm²)^{1/2}

4.6.38. Să se calculeze parametrul de solubilitate pentru copolimerul statistic metacrilat de metil-butadienă care conține 25% (moli) metacrilat de metil. Parametrii de solubilitate pentru cei doi homopolimeri, calculați din constantele de atracție molară, sunt: $\delta_{PMAM} = 9,3$ (cal/cm³)^{1/2} și $\delta_{PB} = 8,4$ (cal/cm³)^{1/2}.

Răspuns: $8,7$ (cal/cm³)^{1/2}

4.6.39. Să se calculeze parametrul χ pentru sistemul cauciuc Buna N (copolimer butadienă-acrilonitril) – n-hexan la 25°C , știind că pentru solvent $\delta_1 = 1,47 \cdot 10^4$ (J/m³)^{1/2}, pentru polimer $\delta_2 = 1,87 \cdot 10^4$ (J/m³)^{1/2}, iar volumul molar al n-hexanului la 25°C este $V_1^0 = 131,6$ cm³/mol.

Răspuns: 0,85

4.6.40. Plastifiantul dioctilsebacat ($\delta = 8,7 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$), folosit în plastifierea poli(clorurii de vinil), trebuie înlocuit cu un amestec compus din fosfat de tritolil ($\delta_1 = 9,8 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$) și uleiuri aromatice formate din componenți cu același parametru de solubilitate ($\delta_2 = 8,0 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$). Să se calculeze compoziția amestecului.

Răspuns: $\varphi_1 = 0,39$ (fosfat de tritolil) și $\varphi_2 = 0,61$ (uleiuri aromatice)

4.6.41. Să se precizeze dacă un amestec de solvenți cloroform/benzen în proporție de 1/4 (volum) este posibil să dizolve poli(metacrilatul de metil), folosind parametrii Hansen.

Răspuns: Da

4.6.42. Poli(clorura de vinil) (PVC) este un polimer insolubil în propriul monomer. Datorită acestui aspect, PVC prezintă o structură a particulelor caracteristică, neschimbată chiar și peste temperatura de înmuiere. Cunoscând valorile parametrilor de solubilitate tricompenți ai polimerului ($\delta_{d2} = 18,2 \text{ MPa}^{1/2}$, $\delta_{p2} = 7,5 \text{ MPa}^{1/2}$, $\delta_{h2} = 8,3 \text{ MPa}^{1/2}$) și ai monomerului ($\delta_{d1} = 15,4 \text{ MPa}^{1/2}$, $\delta_{p1} = 8,1 \text{ MPa}^{1/2}$, $\delta_{h1} = 2,4 \text{ MPa}^{1/2}$), precum și raza de solubilitate a PVC, $R = 3,5 \text{ MPa}^{1/2}$, să se confirme că monomerul (clorura de vinil) este nemiscibil cu polimerul (PVC).

Răspuns: $d = 8,2 \text{ MPa}^{1/2}$, $d > R$.

5. STĂRI FIZICE ȘI DE FAZĂ ALE POLIMERILOR

Pentru compușii micromoleculari se disting trei stări fizice sau de agregare: gazoasă, lichidă și solidă. Acestea diferă între ele prin modurile de mișcare (gradele de libertate de mișcare ale atomilor, moleculelor, ionilor) și densitatea de împachetare. Aceste caracteristici, fac ca gazele să nu aibă formă și volum propriu, lichidele să se deformeze ușor (nu au formă proprie) dar să fie practic incompresibile (au volum propriu), pe când solidele au atât formă, cât și volum propriu.

Stările de fază au la bază conceptul de fază, care poate fi definit din punct de vedere **termodinamic** (domeniu omogen al sistemului separat de restul său prin suprafețe de separație) sau **structural** (porțiuni ale sistemului diferențiate prin ordinea de aranjare a particulelor constituente).

Astfel, din punct de vedere structural, compușii micromoleculari se pot afla în stări de fază cristalină, lichidă sau gazoasă.

Starea de fază gazoasă coincide cu starea fizică gazoasă, iar starea de fază lichidă cuprinde toate corpurile în stări condensate, caracterizate prin ordine la distanță mică: solidele amorfe, sticloase sau vitroase și toate substanțele în stare fizică lichidă.

Tranzițiile (modificarea stării unui sistem la echilibru) asociate stărilor fizice și de fază se clasifică în tranziții de ordinul unu și tranziții de ordinul doi. Ordinul tranzițiilor (I sau II), după Ehrenfest, este dat de ordinul derivatei parțiale a energiei libere Gibbs care variază prin salt și care reprezintă mărimea termodinamică utilizată pentru determinare: volumul ($V = (\partial G / \partial P)_T$) și entropia ($S = -(\partial G / \partial T)_P$) pentru tranziții de ordinul I și coeficientul de

expansiune termică sau dilatare izobară $\left(\alpha = \frac{1}{V} \frac{\partial^2 G}{\partial T \partial P} \right)$, coeficientul de

compresibilitate izotermă $\left(\beta = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial^2 G}{\partial P^2} \right)_T \right)$ și capacitatea calorică la

presiune constantă $\left(C_p = -T \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right)_P \right)$ pentru tranziții de ordinul II.

5.1. Tranziții de stări fizice și de faze în polimeri

Conform legii fazelor a lui Gibbs, două faze ale unui sistem monocomponent pot coexista la presiune constantă la o singură temperatură, numită temperatură de transformare sau de tranziție.

Stările fizice și de fază, precum și tranzițiile dintre acestea, pot fi observate pe diagramele din figura 5.1 (a și b), atât pentru polimerii **amorfi**, cât și pentru cei **cristalino-amorfi**.

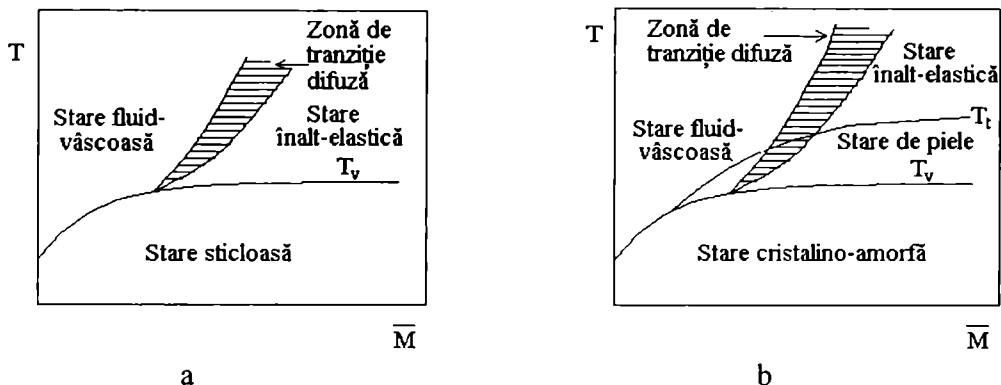


Figura 5.1. Dependența stărilor fizice și de fază de masa moleculară pentru polimeri amorfi (a) și cristalino-amorfi (b)

Încă de la început trebuie remarcată inexistența stării gazoase la polimeri, datorită valorii mult mai mari a energiei de coeziune decât a celei de descompunere termică. Acesta este motivul pentru care polimerii nu pot exista decât în stări condensate.

Polimerii amorfi (figura 5.1a) se găsesc într-o singură stare de fază - lichidă și prezintă două tranziții importante: de la starea sticloasă la starea înalt-elastică (tranziția de vitrifiere, tranziție de ordinul II, caracterizată de temperatura de vitrifiere, T_v) și de la starea înalt-elastică la cea fluid-vâscoasă (tranziție difuză, fără ordin, caracterizată de temperatura de curgere), ultima lipsind în cazul polimerilor reticulați sau cu masă moleculară foarte mare.

Polimerii cristalino-amorfi (figura 5.1b) există în două stări de fază: cristalină și lichidă. Tranziția dintre aceste două stări poartă numele de tranziție de topire (tranziție de ordinul I), fiind caracterizată de temperatura de topire, T_t . Pentru că marea majoritate a polimerilor prezintă un anumit procent de cristalinitate (nu sunt complet cristalini), este evident că tranziția de topire implică doar porțiunile cristaline (cristalitele) ale polimerului. Tranziția de topire diferențiază, practic, polimerii cristalino-amorfi de cei amorfi. Existența

acestei tranziții face posibilă apariția așa numitei stări de piele pentru polimerii cristalino-amorfi, delimitată de T_i și T_v .

De menționat că atât tranziția de topire, cât și cea de vitrifiere se produc pe un interval de temperatură, T_i sau T_v reprezentând mijlocul intervalului.

Stabilirea caracterului amorf sau cristalino-amorf al unui polimer se face și din comportarea vâscoelastică a acestuia, din diagrama de variație cu temperatura a logaritmului modulului de elasticitate de alungire al polimerului (vezi problema 5.3.2).

5.2. Factori care influențează temperatura de vitrifiere

Datorită implicațiilor practice extrem de numeroase și deosebit de utile, în cele ce urmează se prezintă sumar tranziția de vitrifiere, din punct de vedere al principalilor factori care o pot influența.

1. **Flexibilitatea catenelor macromoleculare** se măsoară prin înălțimea barierei de rotație care, pentru tranziția de vitrifiere, implică mobilitatea (rotația) unor porțiuni de lanț de cca 50 de atomi de carbon din lanțul principal. În consecință, orice factor care crește înălțimea barierei de potențial de rotație mărește T_v .

2. **Tăria forțelor intermoleculare** se exprimă sintetic prin parametrul de solubilitate al substanței (δ). În general, T_v crește cu creșterea δ , însă dependențele $T_v = f(\delta)$ sunt foarte diverse, având un grad ridicat de specificitate.

3. **Masa moleculară.** Mobilitatea capetelor de lanț este mai mare decât a porțiunilor din interiorul lanțului care, pentru a se putea roti, au nevoie de un volum liber suplimentar. Astfel, într-o probă de polimer liniar, creșterea concentrației capetelor de lanț (adică scăderea masei moleculare) conduce la scăderea T_v . Pentru o asemenea situație, una dintre relațiile semiempirice este de forma:

$$T_v = T_v^\infty - \frac{K}{M} \quad (5.1)$$

unde M este masa moleculară a polimerului, K - o constantă, iar T_v^∞ - temperatura de vitrifiere a aceluiași polimer în ipoteza unei mase moleculare infinite.

4. **Mărimea ramificațiilor** afectează în mod diferit T_v :

- cu cât ramificația sau grupa laterală este mai flexibilă, cu atât T_v este mai scăzută;

- creșterea lungimii lanțurilor laterale alifactice produce mărirea volumului liber și, astfel, a mobilității, producând, în ultimă instanță, scăderea T_v ;

- o lungime a lanțurilor laterale n-alchilice prea mare ar putea favoriza cristalizarea, astfel că rigiditatea lanțului macromolecular crește, iar T_v crește în consecință.

Pentru polimerii ramificați homocatenari și cu lungimi nu prea mari ale ramificațiilor (grupe laterale, catene laterale), se poate aplica următoarea relație, care permite calculul numărului mediu de ramificații pe lanț:

$$T_v = T_v^\infty - \frac{K' \cdot n}{\bar{M}_n} \quad (5.2)$$

în care \bar{M}_n este masa moleculară medie numerică a polimerului ramificat, K' - o constantă și n - numărul capetelor pentru fiecare lanț macromolecular. Astfel, pentru un lanț polimeric ramificat, numărul ramificațiilor este $(n - 2)$, 2 fiind numărul capetelor polimerului liniar corespunzător.

5. **Compoziția copolimerului** indică, într-o primă aproximație, o temperatură de vitrifiere intermediară temperaturilor de vitrifiere ale homopolimerilor corespunzători monomerilor din copolimerul binar. T_v a copolimerului depinde și de alți factori: ponderea celor doi comonomeri, gradul de împachetare și forțele intermoleculare, diferența de polaritate dintre comonomeri, tipul de copolimer (statistic, bloc, grafat).

6. **Reticularea** mărește T_v prin reducerea substanțială a flexibilității lanțurilor și a volumului liber. Dacă densitatea de reticulare este mare, tranziția de vitrifiere se realizează pe un interval de temperatură foarte larg, iar dacă aceasta crește și mai mult, T_v nu mai poate fi observată, datorită rigidizării segmentelor de lanț cuprinse între punctele de reticulare.

7. **Concentrația monomerilor, solvenților, plastifianților.** Compușii cu masă moleculară mică, perfect miscibili cu polimerul, micșorează T_v a acestuia (plastifiere), acționând ca diluanți. În ipoteza aditivității volumelor polimerului și „diluantei” în amestec, T_v caracteristică sistemului este dată de relația:

$$T_v = \frac{\varphi_p T_{vp} (\alpha_{ie} - \alpha_v) + \varphi_d T_{vd} \alpha_d}{\varphi_p (\alpha_{ie} - \alpha_v) + \varphi_d \alpha_d} \quad (5.3)$$

unde T_{vp} și T_{vd} sunt temperaturile de vitrifiere ale polimerului și diluantului, α_{ie} și α_v - coeficienții de expansiune termică a polimerului în stare înalt-elastică și

sticloasă, α_d - coeficientul de expansiune termică a diluantului, iar φ_p și φ_d - fracțiile de volum ale polimerului și diluantului.

Pentru calculul T_v a amestecurilor binare perfect miscibile, se folosesc relații semiempirice, liniare sau neliniare, de forma:

$$T_v = w_1 T_{v1} + w_2 T_{v2} \quad (5.4)$$

$$\frac{1}{T_v} = \frac{w_1}{T_{v1}} + \frac{w_2}{T_{v2}} \quad (5.5)$$

$$w_1(T_v - T_{v1}) + kw_2(T_v - T_{v2}) = 0 \quad (5.6)$$

unde w_1 și w_2 sunt fracțiile gravimetrice ale componentelor amestecului, T_{v1} , T_{v2} și T_v - temperaturile de vitrifiere ale homopolimerilor, respectiv amestecului, iar k - o constantă ajustabilă. Relația (5.5) mai este cunoscută și sub numele de ecuația lui Fox, iar (5.6) - ecuația lui Wood.

Relațiile (5.4), (5.5) și (5.6) pot fi aplicate și amestecurilor compatibile polimer-polimer, precum și copolimerilor binari statistici.

5.3. Probleme rezolvate

5.3.1. Să se obțină o relație care să lege gradul de cristalinitate al unui polimer cristalino-amorf de densitatea probei și densitățile componentelor cristalină și amorfă.

Rezolvare:

Fie V_c și V_a volumele părților cristalină și amorfă, iar W_c și W_a - masele corespunzătoare. Pentru o probă de polimer cristalino-amorf se poate scrie că volumul, respectiv masa totală a probei sunt:

$$V = V_c + V_a \quad (P.5.1)$$

și

$$W = W_c + W_a \quad (P.5.2)$$

iar în funcție de densități:

$$\rho V = \rho_c V_c + \rho_a V_a \quad (P.5.3)$$

Se definesc fracția de volum a părții cristaline (φ_c), respectiv de masă a aceleiași componente (w_c) prin:

$$\varphi_c = \frac{V_c}{V} \quad (\text{P.5.4})$$

și

$$w_c = \frac{W_c}{W} \quad (\text{P.5.5})$$

După substituirea mărimii V_a din (P.5.1) în (P.5.3), se obține:

$$(\rho - \rho_a)V = V_c(\rho_c - \rho_a) \quad (\text{P.5.6})$$

Astfel, (P.5.4) capătă forma:

$$\varphi_c = \frac{\rho - \rho_a}{\rho_c - \rho_a} \quad (\text{P.5.4}')$$

Relația (P.5.5), scrisă în funcție de densități, este:

$$w_c = \frac{\rho_c V_c}{\rho V} = \frac{\rho_c}{\rho} \varphi_c = \frac{\rho_c}{\rho} \frac{\rho - \rho_a}{\rho_c - \rho_a} \quad (\text{P.5.5}')$$

Ultima relație se scrie în funcție de volumele specifice v , v_c , v_a astfel:

$$w_c = \frac{v}{v_c} \frac{\frac{1}{v} - \frac{1}{v_a}}{\frac{1}{v_c} - \frac{1}{v_a}} = \frac{v_a - v}{v_a - v_c} \quad (\text{P.5.5}'')$$

5.3.2. Despre un polimer nou sintetizat se cunoaște că se înmoaie la 60°C . Nu se cunoaște însă dacă înmuierea este tranziție de vitrifiere sau de topire. Să se imagineze un experiment prin care să se poată distinge între aceste două posibilități, știind că polimerul este liniar.

Rezolvare:

Diagrama dependenței modului de elasticitate de alungire în funcție de temperatură pentru polimerii amorfi liniari arată 5 regiuni (figura 5.2).

Dacă 60°C este temperatura de vitrifiere, atunci încălzirea lentă a polimerului peste această valoare conduce la apariția stării înalt elastice (regiunea cd), caracterizată de un modul de alungire mai mic, dar care scade foarte puțin cu creșterea temperaturii pe un interval de temperatură destul de larg.

În cazul în care 60°C reprezintă temperatura de topire, așa cum se observă în figura de mai jos (curba punctată), modulul de alungire prezintă o scădere accentuată a valorii sale, comportare diferită de cea semnalată în cazul tranziției de vitrifiere.

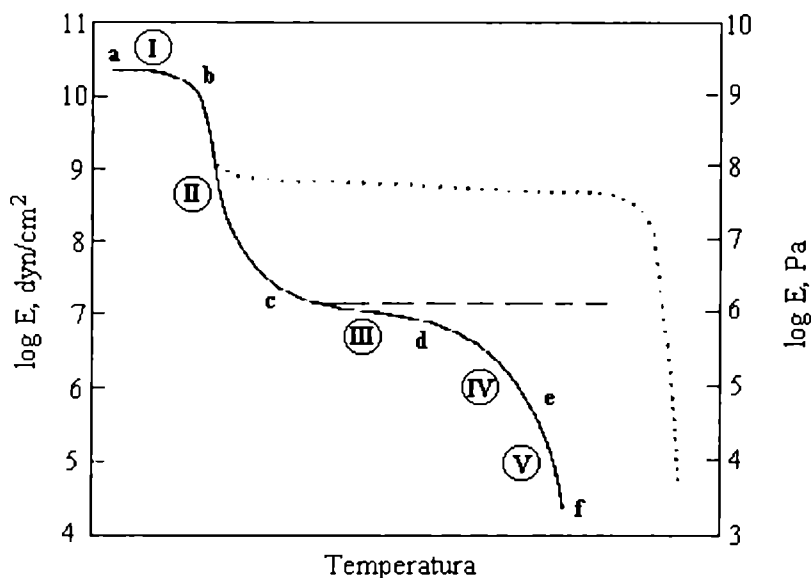


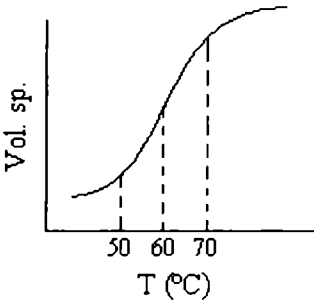
Figura 5.2. Cele cinci regiuni ale comportării vâscoelastice a unui polimer liniar, amorf: I (stare sticloasă), II (tranziție), III (stare înalt-elastică), IV (fluid elastovâscos) și V (fluid vâscos). Sunt reprezentate, de asemenea, influența cristalinității (linia punctată) și a reticulării (linia întreruptă)

5.3.3. Dacă temperatura de înmuiere a polimerului din problema precedentă ar fi o temperatură de topire, să se arate schematic, în fiecare din următoarele metode de studiu, ce este posibil să se întâmple:

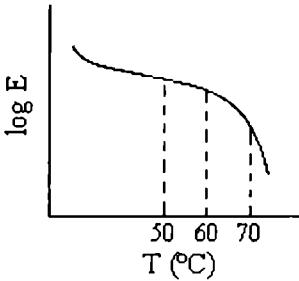
- volumul specific în funcție de temperatură;
- modulul lui Young (E) în funcție de temperatură;
- difracția razelor X.

Rezolvare:

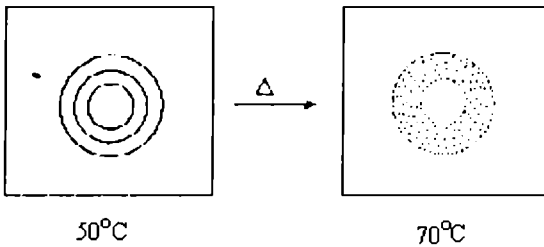
a) Volumul, ca mărime termodinamică, este derivată de ordinul I a energiei libere Gibbs în raport cu presiunea și, în consecință, în cazul unei tranziții de ordinul I (cum este tranziția de topire) variază prin salt. În mod asemănător se modifică și volumul specific.



b) Într-o reprezentare $\log E = f(T)$, temperatura de topire ar fi înaintea zonei de scădere bruscă a E .



c) Dacă polimerul are un grad de cristalinitate ridicat, la 50°C ar trebui să se vadă o difractogramă cu linii clare, în timp ce la 70°C liniile devin difuze sau dispar.

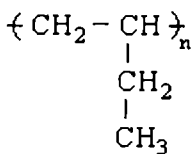


5.3.4. Să se explice diferențele în valorile T_v pentru următoarele perechi de polimeri izomeri:

- poli(1-butenă) (-24°C) și poli(2-butenă) (-73°C);
- poli(etilen oxid) (-41°C) și poli(alcool vinilic) (85°C);
- poli(acrilat de metil) (10°C) și poli(acetat de vinil) (32°C);
- poli(acrilat de etil) (-24°C) și poli(metacrilat de metil) (105°C).

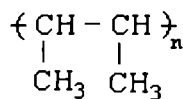
Rezolvare:

a)



$$T_v = -24^\circ\text{C}$$

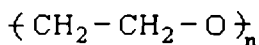
Grupe laterale lungi și voluminoase, care împiedică rotația.



$$T_v = -73^\circ\text{C}$$

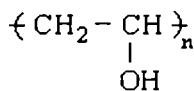
Grupe laterale mai scurte, rotație mărită.

b)



$$T_v = -41^\circ\text{C}$$

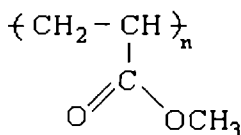
Catenă principală flexibilă, ușurință mare a rotației.



$$T_v = 85^\circ\text{C}$$

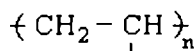
Efectul steric al $-\text{OH}$, combinat cu polaritatea, conduce la forțe intermoleculare mărite și la creșterea T_v .

c)



$$T_v = 10^\circ\text{C}$$

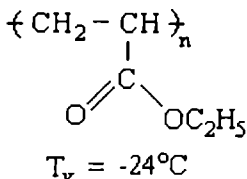
Grupele laterale împiedică rotația și măresc T_v .



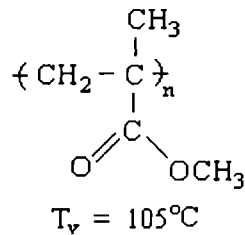
$$T_v = 32^\circ\text{C}$$

Partea voluminoasă a grupelor laterale este mai depărtată de catena principală, îngreunând și mai mult rotația.

d)



Grupa laterală este lungă, dar flexibilă.



Grupele laterale fac rotația mult mai dificilă și determină creșterea T_v .

5.3.5. O probă de polistiren polidispers s-a separat în 4 fracții cu mase moleculare diferite. Pentru polimerul din fiecare fracție s-a măsurat T_v , datele obținute fiind trecute în tabelul de mai jos:

Fracția	w	$\bar{M} \cdot 10^{-6}$, g/mol	T_v , K
1	0,05	1,5	378,9
2	0,41	0,48	378,5
3	0,39	0,12	377,2
4	0,15	0,037	373,3

- a) Să se calculeze T_v^∞ și K în cazul folosirii relației (5.1).
 b) Să se calculeze T_v a polistirenului nefracționat.

Rezolvare:

a) Reprezentând grafic $T_v = f(1/M)$, se obține o dreaptă (vezi figura 5.3) cu ordonata la origine $T_v^\infty = 379\text{K}$ și panta cu semn schimbat $K = 2,1 \cdot 10^5 \text{ K} \cdot \text{g/mol}$.

b) Pentru polimeri polidispersi, relația (5.1) se poate scrie:

$$T_v = T_v^\infty - \frac{K}{M_n} \quad (\text{P.5.7})$$

Dar $\bar{M}_n = \frac{1}{\sum \frac{w_i}{M_i}}$ sau $\frac{1}{\bar{M}_n} = \sum \frac{w_i}{M_i}$ și, din (5.1) și (P.5.7), se obțin:

$$\frac{1}{M_i} = \frac{T_v^\infty - T_{vi}}{K} \quad (\text{P.5.8})$$

$$\frac{1}{M_n} = \frac{T_v^\infty - T_v}{K} \tag{P.5.8'}$$

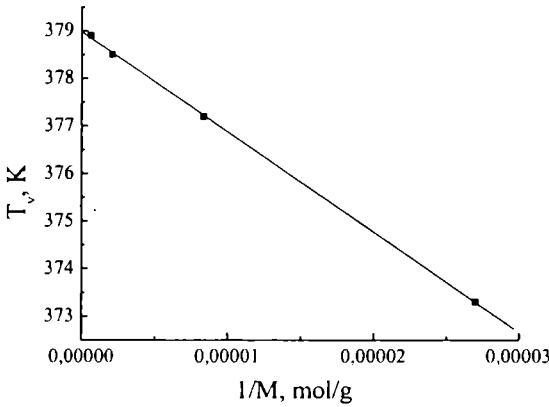


Figura 5.3. Dependența T_v de inversul masei moleculare, conform datelor din problema 5.3.5

Ținând seama de (P.5.8) și (P.5.8'), se scrie:

$$\begin{aligned} \frac{1}{M_n} &= \frac{w_1}{M_1} + \frac{w_2}{M_2} + \frac{w_3}{M_3} + \frac{w_4}{M_4} = \\ &= \frac{w_1(T_v^\infty - T_{v1})}{K} + \frac{w_2(T_v^\infty - T_{v2})}{K} + \frac{w_3(T_v^\infty - T_{v3})}{K} + \frac{w_4(T_v^\infty - T_{v4})}{K} = \\ &= \frac{T_v^\infty - T_v}{K} \end{aligned}$$

Știind că $\sum w_i = 1$, în final se obține:

$$T_v = w_1 T_{v1} + w_2 T_{v2} + w_3 T_{v3} + w_4 T_{v4} = 377,2K$$

5.3.6. Pentru un amestec compatibil de poli(fenilenoxid) (PFO) și polistiren (PS) se dau următoarele temperaturi de vitrifiere și fracții gravimetrice:

w_1	0	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0
$T_{v, K}$	489	458	431	413	394	378

unde w_1 se referă la PS. Să se arate care din ecuațiile (5.4), (5.5), (5.6), care dau T_v a unui amestec compatibil bicomponent, este mai potrivită.

Rezolvare:

Reprezentând grafic $T_v = f(w_1)$, se observă că apropierea cea mai bună de datele experimentale o arată ecuația lui Fox (figura 5.4).

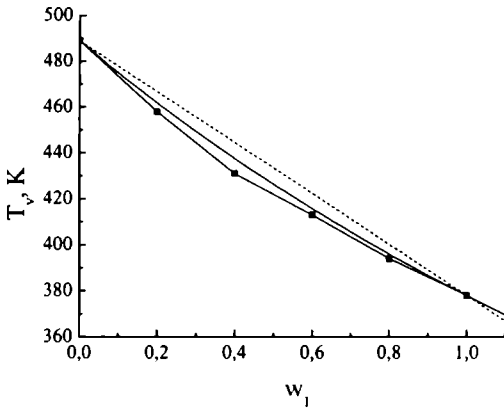


Figura 5.4. Dependenta T_v de w_1 : ■ – datele experimentale; curba continuă – ecuația lui Fox ; linia punctată – dependența liniară

Pentru a găsi concordanța optimă utilizând relația Wood:

$$T_v = \frac{w_1 T_{v1} + k w_2 T_{v2}}{w_1 + k w_2} \quad (\text{P.5.9})$$

unde k este o constantă specifică perechii amestecului, prelucrarea datelor (figura 5.5) a condus pentru k la valoarea 0,6456.

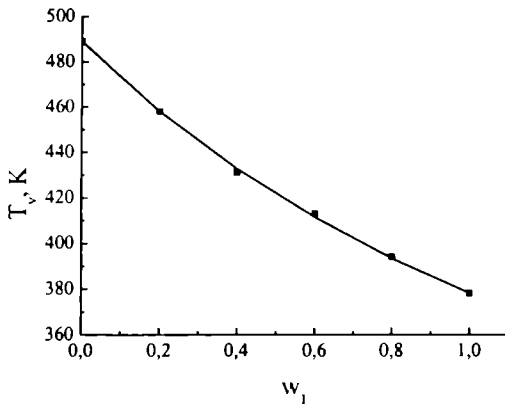


Figura 5.5. Fitarea neliniară a ecuației (P.5.9)

Altfel spus, calculul T_v pentru amestec la o altă compoziție decât cele din tabel

este dată cel mai bine de ecuația:
$$T_v = \frac{w_1 T_{v1} + 0,6456 \cdot w_2 T_{v2}}{w_1 + 0,6456 \cdot w_2}$$
.

În final, se obține: $T_v = 444,71 \text{ K}$.

5.3.7. Din punct de vedere chimic, atât parafina cât și polietilena pot fi scrise la fel, ca o polimetilenă, $-(\text{CH}_2)_n$. Dar, în timp ce parafina este un solid fragil, polietilena este un material plastic rezistent. Să se explice această diferență.

Rezolvare:

\overline{M}_n a parafinei, mult mai mică decât \overline{M}_n a polietilenei, face ca interacțiunile intermoleculare să imprime caracteristica de fragilitate, de solid friabil. Pentru polietilenă, energia de coeziune fiind mult mai mare, acest polimer solid este mult mai rezistent din punct de vedere mecanic.

5.4. Probleme propuse

5.4.1. Să se trateze aceleași cerințe ca în problema 5.3.3, dacă temperatura de 60°C ar fi temperatură de vitrifiere.

5.4.2. Temperatura de vitrifiere este micșorată de existența grupelor flexibile legate de catena principală. Grupele voluminoase sau rigide au un efect invers. De ce?

5.4.3. Un polimer liniar cu $\overline{M}_n = 2300$ are $T_v = 120^\circ\text{C}$, iar creșterea masei sale moleculare la 10000 produce creșterea T_v la 150°C . Pentru același polimer, în varianta ramificată, cu $\overline{M}_n = 6000$, T_v este 114°C . Să se calculeze numărul de ramificații pe lanț de polimer ramificat.

Răspuns: 4

5.4.4. S-a plastifiat poli(metacrilat de metil) ($T_v = 105^\circ\text{C}$ și $\alpha_{ic} - \alpha_v = 3,2 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$) cu dietilftalat ($T_v = -65^\circ\text{C}$ și $\alpha = 10^{-3} \text{ K}^{-1}$). Cât plastifiant este necesar pentru a se obține o temperatură de vitrifiere de 50°C ?

Răspuns: 13,27 % (în volum)

5.4.5. Folosind datele din problema 5.3.6, să se calculeze temperatura de vitrifiere a amestecului PFO/PS pentru $w_1 = 0,3$, cu ecuația Fox și să se discute concordanța acesteia cu datele experimentale.

Răspuns: 449,4 K (din ecuația lui Fox) și 446,73 K (din reprezentarea grafică a datelor experimentale)

5.4.6. Cât plastifiant cu masă moleculară mică și $T_v = -80^{\circ}\text{C}$ ar trebui adăugat unui film de nylon-6,6 pentru ca T_v să scadă de la 50°C la 25°C ?

Răspuns: 19 % (dependență liniară) și 12 % (ecuația Fox)

5.4.7. Pentru a fi materiale plastice bune, polimerii amorfi trebuie să aibă T_v peste cea a mediului ambiant, în timp ce pentru polimerii cristalino-amorfi aceasta poate fi mai mare sau mai mică decât temperatura ambiantă. De ce?

5.4.8. Să se dea explicații plauzibile următoarelor constatări experimentale:

a) O bandă adezivă își pierde proprietatea de a fi adeziv dacă se scufundă în azot lichid.

b) O minge de cauciuc răcită la temperatura azotului lichid se sparge în bucăți când este lovită puternic de un perete.

c) Trecerea prin extruder a unui material plastic la temperaturi prea apropiate de temperatura sa de vitrifiere poate avea ca rezultat rigidizarea materialului.

d) T_v a unui polimer cristalino-amorf este deseori mai mare decât T_v a aceluiși polimer complet amorf.

e) Înainte ca timbrul să fie lipit pe scrisoare este necesar ca suprafața adezivă a timbrului (adezivul este un poli(alcool vinilic) liniar) să fie umectată cu apă sau salivă.

5.4.9. Care sunt cerințele în ceea ce privește temperaturile de vitrifiere și de topire pentru ca fibrele să poată fi folosite pentru articole de îmbrăcăminte? Presupunând că toți polimerii din tabelul de mai jos îndeplinesc caracteristici specifice fibrei, să se arate care sunt cei mai potriviți ca materie primă pentru articole de îmbrăcăminte.

Nr. crt.	Polimer	$T_v, ^{\circ}\text{C}$	$T_l, ^{\circ}\text{C}$
1.	Poli(etilen succinat)	-1	108
2.	Poli(etilen tereftalat)	81	265
3.	Poli(1,4-butilen adipat)	-68	54
4.	Poli(1,4-butilen tereftalat)	66	227
5.	Poli ϵ -caprolactamă (Nylon-6)	62	228
6.	Poli(undecan amidă) (Nylon-11)	46	198
7.	Poli(lauril lactamă) (Nylon-12)	37	178
8.	Poli(hexametilen adipamidă) (Nylon-6,6)	45	267
9.	Poli(hexametilen sebacamidă)	40	240

5.4.10. Să se explice diferențele care apar între T_v ale polimerilor din problema precedentă.

5.4.11. Copolimerul binar poli(floură de viniliden-co-clorotrifluoretenă) are următoarele temperaturi de vitrifiere în funcție de fracția de masă a fluorurii de viniliden, w_1 :

w_1	0	0,14	0,35	0,40	0,54	1,0
T_v, K	319	292	270	265	258	235

Să se calculeze temperatura de vitrifiere a copolimerului cu $w_1 = 0,75$ utilizând ecuația curbei teoretice care dă cea mai bună concordanță cu datele experimentale pentru reprezentarea $T_v = f(w_1)$.

Răspuns: 244 K

5.4.12. Două probe de polistiren standard (monodispers) au masele moleculare $1,8 \cdot 10^6$ și $1,6 \cdot 10^5$, iar temperaturile de vitrifiere $105,9^\circ\text{C}$ și, respectiv, $104,7^\circ\text{C}$. Să se calculeze temperatura de vitrifiere a polistirenului polidispers obținut prin amestecarea a patru fracții aproape monodisperse cu caracteristicile de mai jos:

Nr. crt.	w_1	$M_i, \text{g/mol}$
1.	0,05	$1,5 \cdot 10^6$
2.	0,41	$4,8 \cdot 10^8$
3.	0,39	$1,2 \cdot 10^5$
4.	0,15	$3,7 \cdot 10^4$

Răspuns: $104,3^\circ\text{C}$

5.4.13. 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:

- polietilenă;
- polipropilenă izotactică;
- polietilentereftalat;
- polistiren izotactic;
- polistiren atactic;
- poli(alcool vinilic) atactic;
- poli(acetat de vinil) atactic;
- poli(etilenă-co-propilenă) în raport molar 50/50 și
- poli(etilenă-co-propilenă) în raport molar 98/2.

5.4.14. Să se calculeze T_v a polimerului cu masă moleculară infinit, utilizând datele din tabel:

T_v, K	182	278	354	361	362	369,5	375,5
$M, g/mol$	500	1000	4000	5000	6000	10000	20000

Răspuns: 379,4 K

5.4.15. Să se afle temperaturile de vitrifiere ale polistirenului cu gradele de polimerizare: a) 50, b) 100, c) 1000 și d) 1500, dacă $T_v^\infty = 373 K$, iar $K = 10^5$.

Să se discute rezultatele obținute.

Răspuns: a) 353,77 K; b) 363,38 K; c) 372,04 K; d) 372,36 K

5.4.16. De ce polipropena suferă o modificare mai puternică a proprietăților fizice decât polietena în intervalul de vitrifiere?

5.4.17. Un amestec omogen format din doi polimeri prezintă temperatură de vitrifiere mai mare decât a polimerilor puri. Să se sugereze o posibilă explicație, precum și o modalitate experimentală care să verifice ipotezele făcute.

Răspuns: Interacțiuni specifice puternice polimer-polimer (legături de hidrogen, formare de complecși cu transfer de sarcină etc.); deplasarea în IR a frecvenței diferitelor benzi de absorbție

6. REOLOGIA POLIMERILOR. MODELE REOLOGICE

Deși reologia ar putea fi simplist definită ca știința curgerii (în grecește rheo înseamnă curgere, iar logos - știință) sau știința deformării (curgerea fiind, de asemenea, o deformare), totuși, având în vedere că o seamă de alte științe se ocupă de studiul curgerii și deformării corpurilor, este necesară o definiție mai completă.

Este, îndeobște, acceptat că reologia este știința care studiază relațiile dintre solicitările mecanice, răspunsul corpurilor și proprietățile acestora.

Reologia operează cu conceptul de **model reologic** - expresia analitică a legăturii dintre tensiunile deformatoare, deformațiile sau vitezele de deformație induse și constantele de material.

Modelele reologice simple caracterizează comportarea reologică a trei categorii de corpuri ideale: ideal elastic, ideal vâcos și ideal plastic.

În cele ce urmează se fac unele precizări referitoare doar la primele două tipuri de corpuri ideale, precum și la modele reologice compuse din categoriile de corpuri amintite.

Orice model reologic simplu sau compus este caracterizat de o **ecuație reologică**. Aceasta reprezintă expresia matematică a relației dintre tensiune, deformație și timp.

6.1. Modele reologice simple

Modelul solidului ideal elastic (Hooke) reflectă comportarea solidului hookean, care prezintă numai deformație instantanee și complet reversibilă. Modelul mecanic (reologic) analog este **resortul elastic** (un arc elicoidal).

În funcție de tipul de deformație suferit de un asemenea corp (de alungire sau de forfecare), ecuațiile reologice corespunzătoare sunt:

$$\tau_a = E \cdot \varepsilon \quad (6.1)$$

$$\tau_f = G \cdot \gamma \quad (6.2)$$

unde E și G sunt mărimi constante, având dimensiunea tensiunii deformatoare (τ_a - tensiune de alungire, τ_f - tensiune de forfecare) și purtând numele de moduli (modulul de alungire sau al lui Young - E și modulul de forfecare - G),

iar ε și γ sunt deformațiile de alungire și, respectiv, de forfecare (adimensionale).

Modelul fluidului ideal vâcos sau modelul lichidului lui Newton.

Fluidul ideal vâcos sau newtonian este caracterizat de un model mecanic numit **amortizor**. Acesta este reprezentat de un cilindru umplut cu un lichid newtonian în care se deplasează, sub acțiunea unei tensiuni exterioare, un piston. Deplasarea pistonului (cu diametru exterior mai mic decât diametrul interior al cilindrului) trebuie să se facă astfel încât apariția turbulenței în fluid să fie exclusă. Într-o asemenea situație, lichidul amortizorului suferă, la deplasarea pistonului, o deformație de forfecare, a cărei viteză ($d\gamma/dt = \dot{\gamma}$) depinde de tensiunea de deformație de forfecare după relația simplă (legea lui Newton):

$$\tau_f = \eta \cdot \frac{d\gamma}{dt} = \eta \cdot \dot{\gamma} \quad (6.3)$$

în care η este coeficientul de vâscozitate sau vâscozitatea dinamică a lichidului. Dacă $\tau_f = ct.$, relația (6.3) devine:

$$\gamma = \frac{\tau}{\eta} \cdot t \quad (6.4)$$

ceea ce arată că acest model elementar are o comportare la fluaj (dependența deformației în funcție de timp la tensiune constantă) liniară. După încetarea acțiunii forței deformatoare modelul arată o deformație permanentă, egală cu deformația finală. Altfel spus, modelul Newton nu prezintă revenire.

6.2. Modele reologice compuse

Modelele simple reproduc comportarea unui număr mic de corpuri reale, aproape întotdeauna pe domenii limitate. Combinarea modelelor simple conduce la lărgirea posibilităților de modelare a comportării reologice a unor corpuri reale. Dacă modelele mecanice rezultate caracterizează corpurile cu comportare liniară (redată prin ecuații diferențiale liniare), acestea se numesc liniare, iar dacă se referă la comportări neliniare - modele neliniare.

În continuare vor fi prezentate câteva modele din categoria celor liniare.

Modelul Maxwell rezultă prin gruparea în serie a unui resort (având modulul de elasticitate E) cu un amortizor (caracterizat de vâscozitatea dinamică η) (figura 6.1a).

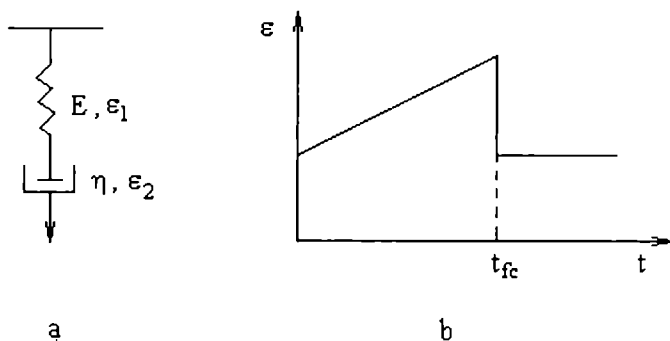


Figura 6.1. Modelul Maxwell (a) și curba de fluaj (b)

La aplicarea bruscă a unei tensiuni (τ) are loc mai întâi o deformare elastică instantanee (ϵ_1), urmată de o deformare vâscoasă de tip newtonian (ϵ_2). Astfel:

$$\epsilon = \epsilon_1 + \epsilon_2 \quad (6.4)$$

ϵ fiind deformarea modelului la timpul t (în cursul aplicării tensiunii). Pentru omogenitatea notațiilor, se va simboliza deformarea vâscoasă (γ) cu ϵ_2 .

Relația (6.4) se mai poate scrie:

$$\frac{d\epsilon}{dt} = \frac{d\epsilon_1}{dt} + \frac{d\epsilon_2}{dt} \quad (6.5)$$

sau, ținând seama de (6.1) și (6.3) și luând $\tau_a = \tau_f = \tau$, rezultă ecuația reologică a modelului Maxwell:

$$\frac{d\epsilon}{dt} = \frac{1}{E} \cdot \frac{d\tau}{dt} + \frac{\tau}{\eta} \quad (6.6)$$

Dacă $\tau = ct$. (condiția de fluaj), din (6.6) se obține ecuația curbei de fluaj:

$$\epsilon = \frac{\tau}{E} + \frac{\tau}{\eta} \cdot t \quad (6.7)$$

După eliminarea forței exterioare, modelul Maxwell arată o deformare remanentă, determinată de elementul vâscos (figura 6.1b).

Din relația (6.6), pentru $\epsilon = ct$, se obține variația tensiunii cu timpul pentru acest model, proces cunoscut sub numele de relaxarea tensiunii:

$$\tau = \tau_0 e^{-\frac{E}{\eta}t} \quad (6.8)$$

unde η/E se numește timp de relaxare și este timpul în care tensiunea scade la $1/e$ din valoarea tensiunii inițiale τ_0 .

Acest model descrie comportarea la fluaj fluidelor elastovâscoase și, într-o primă aproximație, relaxarea tensiunii în solidele elastovâscoase.

Modelul Voigt-Kelvin se obține prin legarea în paralel a unui resort cu un amortizor (figura 6.2a).

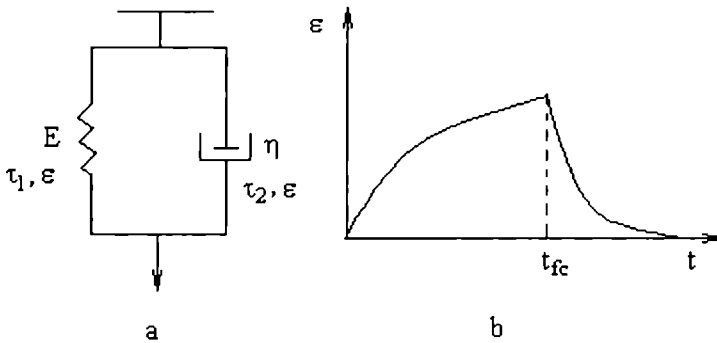


Figura 6.2. Modelul Voigt-Kelvin (a) și curba de fluaj (b)

Întrucât

$$\tau = \tau_1 + \tau_2 \quad (6.9)$$

iar deformația este aceeași pe ambele ramuri (ϵ), folosind relațiile (6.1), (6.3) și (6.9), se ajunge la ecuația reologică a modelului:

$$\tau = E \cdot \epsilon + \eta \cdot \frac{d\epsilon}{dt} \quad (6.10)$$

Modelul Voigt-Kelvin arată o elasticitate întârziată la aplicarea tensiunii deformatoare (figura 6.2b). La anularea tensiunii revenirea este, de asemenea, întârziată, dar completă. Ecuația curbei de fluaj (obținută din 6.10) are forma:

$$\epsilon = \frac{\tau}{E} \left(1 - e^{-\frac{E}{\eta}t} \right) \quad (6.11)$$

unde η/E se numește timp de întârziere și reprezintă timpul necesar ca modelul să dea o deformație egală cu $(1 - 1/e) = 63,21\%$ din deformația totală.

Ecuția curbei de revenire (obținută tot din 6.10, considerând $\tau = 0$) arată că deformația scade exponențial cu timpul:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 e^{-\frac{E_1}{\eta} t} \quad (6.12)$$

unde ε_0 este deformația inițială (la începutul revenirii), egală cu τ/E .

Acest model redă, aproximativ, comportarea la fluaj a solidelor cu elasticitate întârziată.

Modelele compuse din mai mult de trei modele elementare caracterizează mai bine comportarea reologică a unor corpuri reale.

Astfel, gruparea unui resort (E_1) în serie cu modelul Voigt-Kelvin (E_2, η_2) conduce la un ansamblu care prezintă elasticitate instantanee și întârziată, iar revenirea – completă - are aceleași caracteristici: instantanee și întârziată.

Ecuția curbei de fluaj este dată de:

$$\varepsilon = \frac{\tau}{E_1} + \frac{\tau}{E_2} \left(1 - e^{-\frac{E_2}{\eta_2} t} \right) \quad (6.13)$$

Un asemenea model poate servi la interpretarea datelor de fluaj ale polimerilor reticulați.

Dacă modelul descris anterior se înscriează cu un amortizor (η_3), modelul cu patru elemente rezultat arată o deformație instantanee (caracterizată de modulul E_1), întârziată (caracterizată de timpul de întârziere $\theta_1 = \eta_2/E_2$) și o deformație vâscoasă, permanentă și nerecuperabilă, caracterizată de coeficientul η_3 . La terminarea revenirii, se constată prezența deformației remanente, a cărei cauză este comportarea amortizorului η_3 .

Ecuția curbei de fluaj a modelului este:

$$\varepsilon = \frac{\tau}{E_1} + \frac{\tau}{E_2} \left(1 - e^{-\frac{E_2}{\eta_2} t} \right) + \frac{\tau}{\eta_3} \cdot t \quad (6.14)$$

Modelul prezentat mai sus are cele mai multe dintre caracteristicile curbei de fluaj a polimerilor liniari (nereticulați).

Există un număr impresionant de mare de modele mecanice, alcătuite de așa manieră încât să redea cât mai fidel comportarea reală la fluaj și revenire, dar nu numai, a diferitelor corpuri.

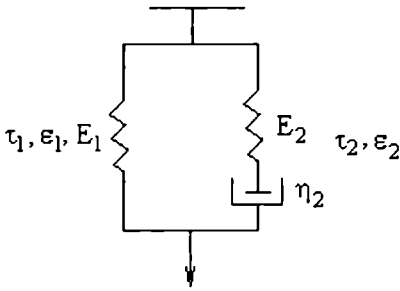
Forma curbelor de fluaj obținute cu ajutorul modelelor mecanice poate fi afectată de temperatură sau, în mod similar, de alegerea scalei temporale de măsură (observare).

6.3. Probleme rezolvate

6.3.1. Să se deducă ecuația reologică a modelului rezultat prin legarea în paralel a modelului Maxwell cu modelul corpului ideal elastic (Hooke).

Rezolvare:

Reprezentarea modelului este:



În plus, există următoarele relații simple:

$$\varepsilon_1 = \varepsilon_2 = \varepsilon \quad (\text{P.6.1})$$

$$\tau_1 + \tau_2 = \tau \quad (\text{P.6.2})$$

în care τ este tensiunea aplicată întregului model.

Ecuația reologică pentru modelul Maxwell este:

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = \frac{1}{E_2} \frac{d\tau_2}{dt} + \frac{\tau_2}{\eta_2} \quad (\text{P.6.3})$$

Știind că pentru modelul Hooke

$$\tau_1 = \varepsilon \cdot E_1 \quad (\text{P.6.4})$$

combinând ecuațiile (P.6.3) și (P.6.4) și înlocuind în (P.6.2), se obține:

$$\tau = \varepsilon \cdot E_1 + \eta_2 \frac{d\varepsilon}{dt} - \frac{\eta_2}{E_2} \frac{d\tau_2}{dt} \text{ sau}$$

$$\frac{d\tau_2}{dt} = E_2 \frac{d\varepsilon}{dt} + \frac{E_1 E_2}{\eta_2} \varepsilon - \frac{E_2}{\eta_2} \tau \quad (\text{P.6.5})$$

Întrucât (P.6.2) se mai poate scrie:

$$\frac{d\tau}{dt} = \frac{d\tau_1}{dt} + \frac{d\tau_2}{dt} \quad (\text{P.6.2'})$$

iar

$$\frac{\tau_1}{dt} = E_1 \frac{d\varepsilon}{dt} \quad (\text{P.6.4'})$$

înlocuind (P.6.5) și (P.6.4') în (P.6.2'), rezultă ecuația reologică a modelului de mai sus:

$$\frac{d\tau}{dt} + \frac{E_2}{\eta_2} \tau = (E_1 + E_2) \frac{d\varepsilon}{dt} + \frac{E_1 E_2}{\eta_2} \varepsilon \quad (\text{P.6.6})$$

6.3.2. Să se obțină și să se reprezinte grafic ecuația curbei de fluaj și revenire pentru modelul din problema precedentă.

Rezolvare:

În condiții de fluaj, tensiunea deformatoare este constantă. Astfel, în relația

(P.6.6) $\tau = \tau_0 = ct$. În consecință, $\frac{d\varepsilon}{dt} = -\frac{E_1 E_2}{(E_1 + E_2)\eta_2} \left(\varepsilon - \frac{\tau}{E_1} \right)$, sau

$$\int_{\varepsilon_i}^{\varepsilon} \frac{d\varepsilon}{\varepsilon - \frac{\tau}{E_1}} = -\int_0^t \frac{E_1 E_2}{\eta_2 (E_1 + E_2)} dt \quad (\text{P.6.7})$$

care conduce la:

$$\varepsilon - \frac{\tau}{E_1} = \left(\varepsilon_i - \frac{\tau}{E_1} \right) e^{-\frac{E_1 E_2}{\eta_2 (E_1 + E_2)} t} \quad (\text{P.6.8})$$

unde ε_i este deformația instantanee datorată modelelor elastice, adică $\varepsilon_i = \tau_1/E_1 = \tau_2/E_2$ la $t = 0$. La timpul inițial modelul poate fi asimilat cu două resorturi legate în paralel, cu caracteristicile E_1 și E_2 . Pentru un asemenea model,

$\tau = \tau_1 + \tau_2$, adică $\tau = \varepsilon_i(E_1 + E_2)$, sau $\varepsilon_i = \tau/(E_1 + E_2)$. Ca urmare, relația (P.6.8) devine:

$$\varepsilon = \frac{\tau}{E_1} + \left(\frac{\tau}{E_1 + E_2} - \frac{\tau}{E_1} \right) e^{-\frac{E_1 E_2}{\eta_2(E_1 + E_2)} t} \quad (\text{P.6.9})$$

Se observă că la $t = 0$, $\varepsilon(t = 0) = \frac{\tau}{E_1 + E_2} = \varepsilon_i$, iar la $t \rightarrow \infty$, $\varepsilon(t \rightarrow \infty) = \frac{\tau}{E_1}$.

Relația (P.6.9) reprezintă ecuația curbei de fluaj.

Pentru a obține ecuația curbei de revenire, relația (P.6.6) se transformă, conform condiției $\tau = 0$, în:

$$\frac{d\varepsilon}{\varepsilon} = -\frac{E_1 E_2}{\eta_2(E_1 + E_2)} t \quad (\text{P.6.10})$$

După integrare rezultă:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 e^{-\frac{E_1 E_2}{\eta_2(E_1 + E_2)} t} \quad (\text{P.6.11})$$

unde ε_0 este deformația modelului imediat după eliminarea tensiunii. La $t = 0$, $\varepsilon(t = 0) = \varepsilon_0$, iar la $t \rightarrow \infty$, $\varepsilon(t \rightarrow \infty) = 0$, adică revenirea este completă.

Reprezentarea grafică a curbelor de fluaj și revenire este redată în figura 6.3.

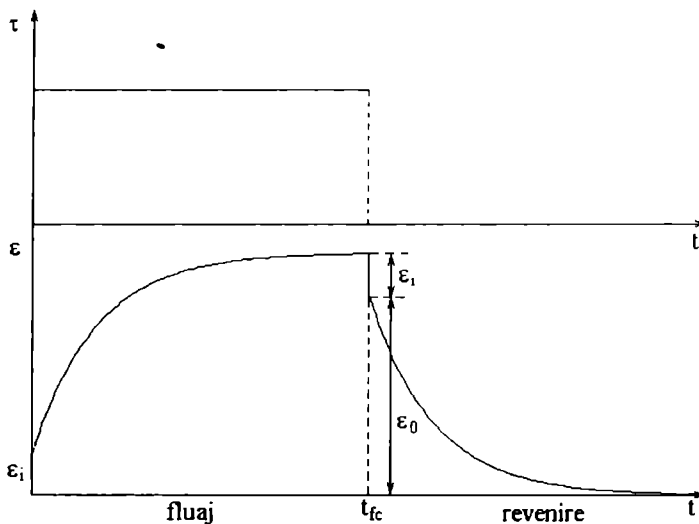
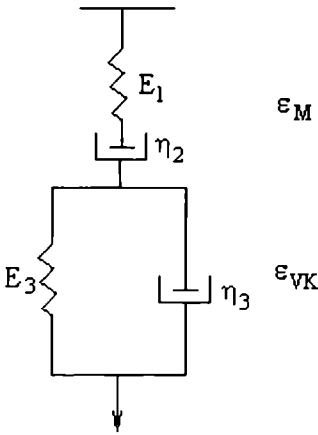


Figura 6.3. Curba de fluaj și revenire pentru modelul prezentat în problema 6.3.1.

6.3.3. Să se găsească ecuația reologică a modelului reologic obținut prin inserierea modelului Maxwell cu modelul Voigt-Kelvin.

Rezolvare:

Modelul cu patru modele elemente astfel rezultat este reprezentat mai jos:



La aplicarea unei tensiuni deformatoare, τ , modelul dă, la momentul t , deformația ϵ :

$$\epsilon = \epsilon_M + \epsilon_{VK} \tag{P.6.12}$$

unde ϵ_M este deformația modelului Maxwell, iar ϵ_{VK} – cea a modelului Voigt-Kelvin. Relația (P.6.12) mai poate fi rescrisă astfel:

$$\frac{d\epsilon}{dt} = \frac{d\epsilon_M}{dt} + \frac{d\epsilon_{VK}}{dt} \tag{P.6.12'}$$

$$\frac{d^2\epsilon}{dt^2} = \frac{d^2\epsilon_M}{dt^2} + \frac{d^2\epsilon_{VK}}{dt^2} \tag{P.6.12''}$$

iar

$$\frac{d\epsilon_M}{dt} = \frac{1}{E_1} \frac{d\tau}{dt} + \frac{\tau}{\eta_2} \tag{P.6.13}$$

$$\tau = \epsilon_{VK} E_3 + \eta_3 \frac{d\epsilon_{VK}}{dt} \tag{P.6.14}$$

Din ultima relație, după derivarea în raport cu timpul, se obține:

$$\frac{d^2 \varepsilon_{VK}}{dt^2} = \frac{1}{\eta_3} \frac{d\tau}{dt} - \frac{E_3}{\eta_3} \frac{d\varepsilon_{VK}}{dt} \quad (\text{P.6.15})$$

Dar, din (P.6.12') $d\varepsilon_{VK}/dt$ este: $d\varepsilon_{VK}/dt = d\varepsilon/dt - d\varepsilon_M/dt$, sau ținând cont de (P.6.13):

$$\frac{d\varepsilon_{VK}}{dt} = \frac{d\varepsilon}{dt} - \frac{1}{E_1} \frac{d\tau}{dt} - \frac{\tau}{\eta_2} \quad (\text{P.6.16})$$

Totodată, după derivarea în raport cu timpul, relația (P.6.13) capătă forma:

$$\frac{d^2 \varepsilon_M}{dt^2} = \frac{1}{E_1} \frac{d^2 \tau}{dt^2} + \frac{1}{\eta_2} \frac{d\tau}{dt} \quad (\text{P.6.13'})$$

Substituind (P.6.16) în (P.6.15) și însumând, apoi, (P.6.15) cu (P.6.13'), se obține ecuația reologică a modelului:

$$\frac{d^2 \varepsilon}{dt^2} = \frac{1}{\eta_3} \cdot \frac{d\tau}{dt} - \frac{E_3}{\eta_3} \left(\frac{d\varepsilon}{dt} - \frac{1}{E_1} \cdot \frac{d\tau}{dt} - \frac{\tau}{\eta_2} \right) + \frac{1}{E_1} \cdot \frac{d^2 \tau}{dt^2} + \frac{1}{\eta_2} \cdot \frac{d\tau}{dt}$$

După rearanjarea termenilor, forma finală a ecuației reologice este:

$$\frac{d^2 \tau}{dt^2} + \left(\frac{E_1}{\eta_3} + \frac{E_1}{\eta_2} + \frac{E_3}{\eta_3} \right) \frac{d\tau}{dt} + \frac{E_1 E_3}{\eta_2 \eta_3} \cdot \tau = E_1 \frac{d^2 \varepsilon}{dt^2} + \frac{E_1 E_3}{\eta_3} \cdot \frac{d\varepsilon}{dt} \quad (\text{P.6.17})$$

6.3.4. Pornind de la ecuația reologică de stare, să se obțină ecuațiile curbelor de fluaj și revenire pentru modelul de la problema precedentă.

Rezolvare:

În condiții de fluaj, tensiunea aplicată este constantă. În consecință, relația (P.6.17) devine:

$$\frac{d\dot{\varepsilon}}{dt} = -\frac{E_3}{\eta_3} \left(\dot{\varepsilon} - \frac{\tau}{\eta_2} \right) \quad (\text{P.6.18})$$

unde $\dot{\varepsilon} = d\varepsilon/dt$, iar $\frac{d^2 \tau}{dt^2} = \frac{d\tau}{dt} = 0$.

Viteza de deformație, $\dot{\varepsilon}$, este determinată de cele două modele elementare vâscoase. La $t = 0$ viteza de deformație este $(\tau/\eta_2 + \tau/\eta_3)$ și scade cu timpul (cu creșterea deformației). Deci, ecuația (P.6.18) poate fi rezolvată după cum urmează:

$$\int \frac{\dot{\varepsilon}}{\left(\frac{\tau}{\eta_2} + \frac{\tau}{\eta_3}\right) \dot{\varepsilon} - \frac{\tau}{\eta_2}} = - \int_0^t \frac{E_3}{\eta_3} dt \quad (\text{P.6.19})$$

$$\ln \frac{\dot{\varepsilon} - \frac{\tau}{\eta_2}}{\frac{\tau}{\eta_3}} = - \frac{E_3}{\eta_3} \cdot t \quad (\text{P.6.20})$$

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = \frac{\tau}{\eta_2} + \frac{\tau}{\eta_3} e^{-\frac{E_3}{\eta_3} t} \quad (\text{P.6.21})$$

La aplicarea bruscă a tensiunii constante τ , apare o deformăție instantanee, τ/E_1 , dată de modelul elementar elastic din modelul Maxwell. Ecuația (P.6.21) se poate prelucra mai departe:

$$\int_{\frac{\tau}{E_1}}^{\varepsilon} d\varepsilon = \frac{\tau}{\eta_2} \int_0^t dt + \frac{\tau}{\eta_3} \int_0^t e^{-\frac{E_3}{\eta_3} t} dt \quad (\text{P.6.22})$$

$$\varepsilon = \frac{\tau}{E_1} + \frac{\tau}{\eta_2} \cdot t + \frac{\tau}{E_3} \left(1 - e^{-\frac{E_3}{\eta_3} t} \right) \quad (\text{P.6.23})$$

Relația (P.6.23) reprezintă ecuația curbei de fluaj, în care E_3/η_3 , numit timp de întârziere, este o caracteristică a comportării modelului Voigt-Kelvin.

Studiul modelului cu patru modele elementare la revenire ($\tau = 0$) pleacă de la modificarea corespunzătoare a ecuației reologice (P.6.17):

$$E_1 \frac{d^2\varepsilon}{dt^2} + \frac{E_1 E_3}{\eta_3} \cdot \frac{d\varepsilon}{dt} = 0 \text{ sau}$$

$$\frac{d\dot{\varepsilon}}{dt} + \frac{E_3}{\eta_3} \cdot \dot{\varepsilon} = 0 \quad (\text{P.6.24})$$

unde $\dot{\varepsilon} = d\varepsilon/dt$ este viteza de deformăție la revenire, dată doar de modelul elementar vâscos al modelului Maxwell (celălalt element vâscos al modelului cu patru modele elementare nu are revenire) și care la momentul inițial este

τ/η_3 (τ este valoarea constantă a tensiunii deformatoare de la fluaj). Astfel, din (P.6.24) se obține:

$$\dot{\varepsilon} = \frac{d\varepsilon}{dt} = \frac{\tau}{\eta_3} e^{-\frac{E_3 \cdot t}{\eta_3}} \quad (\text{P.6.25})$$

care, după integrare, dă:

$$\varepsilon + ct = -\frac{\tau}{E_3} e^{-\frac{E_3 \cdot t}{\eta_3}} \quad (\text{P.6.26})$$

Ecuția (P.6.26) trebuie să îndeplinească următoarele două condiții limită:

- la $t = 0$, $\varepsilon(t=0) = \varepsilon_0$ și $ct = -\frac{\tau_0}{E_3} - \varepsilon_0$, unde ε_0 este deformația modelului

imediat după îndepărtarea tensiunii;

- la $t \rightarrow \infty$, $\varepsilon(t \rightarrow \infty) = \varepsilon_{rem}$ și $ct = -\varepsilon_{rem}$, unde ε_{rem} este deformația remanentă, de tip vâscos, cauzată de lipsa revenirii modelului elementar vâscos caracterizat de coeficientul η_2 .

Din expresiile constantei de integrare se obține: $-\frac{\tau_0}{E_3} = \varepsilon_0 - \varepsilon_{rem}$, iar (P.6.26)

devine:

$$\varepsilon = \varepsilon_{rem} + (\varepsilon_0 - \varepsilon_{rem}) \cdot e^{-\frac{E_3 \cdot t}{\eta_3}} \quad (\text{P.6.27})$$

Această ultimă expresie este ecuația pentru curba de revenire a modelului compus din patru modele elementare.

6.3.5. Dacă se cunoaște variația deformației cu timpul pentru modelul din problema 6.3.3. într-o experiență de fluaj, să se arate că timpul de întârziere, $\theta_i = E_3/\eta_3$, pentru montajul Voigt-Kelvin din acest model se poate calcula cu ajutorul relației:

$$\theta_i = -\frac{t}{\ln \left\{ 1 - \frac{1}{\varepsilon_{if}} \left[\varepsilon'(t) - \frac{\tau}{\eta_2} \cdot t \right] \right\}} \quad (\text{P.6.28})$$

unde $\varepsilon_{if} = \tau/E_3$ este deformația totală (întârziată) de echilibru a modelului Voigt-Kelvin, $\varepsilon'(t) = \varepsilon(t) - \varepsilon_i$, $\varepsilon(t)$ – deformația totală a modelului cu patru

modele elementare la timpul t , iar $\varepsilon_i = \tau/E_1$ este deformația instantanee dată de resortul caracterizat de modulul E_1 .

Rezolvare:

La un moment dat, în cursul fluajului, deformația totală a modelului, $\varepsilon(t)$, este:

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_i + \varepsilon_v(t) + \varepsilon_{VK}(t) \quad (\text{P.6.29})$$

unde $\varepsilon_v(t) = \frac{\tau}{\eta_2} \cdot t$ este deformația vâscoasă dată de modelul elementar vâscos

legat în serie și $\varepsilon_{VK}(t) = \frac{\tau}{\eta_3} (1 - e^{-t/\theta_i})$ - deformația modelului Voigt-Kelvin.

Plecând de la cele arătate, relația (P.6.29) se scrie:
$$e^{-t/\theta_i} = 1 - \frac{\varepsilon'_i(t) - \frac{\tau}{\eta_2} \cdot t}{\varepsilon_{i1}}$$

care, după logaritmare, conduce la relația de calcul căutată pentru θ_i (P.6.28).

6.3.6. Știind că timpul de relaxare este o caracteristică a modelelor rezultate prin inserierea modelelor elastic și vâscos și că descrie scăderea tensiunii în timp la deformație constantă a modelului, să se caracterizeze din acest punct de vedere modelul Maxwell.

Rezolvare:

Dacă timpul de relaxare pentru modelul Maxwell, η/E , tinde la infinit, înseamnă că tensiunea rămâne practic constantă în timp, iar modelul se reduce la modelul elastic E . Dacă timpul de relaxare este zero, modelul se reduce la modelul vâscos. Aceste două situații limită pot apărea și atunci când se modifică scala de timp în raport cu care se fac măsurătorile experimentale. Astfel, presupunând că $\eta/E = 10$ minute și măsurînd timp de 10 secunde din secundă în secundă, se obțin 11 puncte care redau doar începutul relaxării tensiunii, adică o tensiune practic constantă, în limita erorilor experimentale. Într-o asemenea situație se poate conchide că modelul Maxwell se reduce la cel elastic.

Dacă punctele experimentale sunt obținute pe un interval de 10 ore, din oră în oră, relaxarea tensiunii este practic completă iar valorile măsurate indică aceeași valoare constantă și egală cu zero. Într-un astfel de caz, modelul Maxwell se reduce la cel vâscos. Folosirea unei scale de timp adecvate (din minut în minut, timp de 10-20 minute) permite urmărirea corectă a relaxării tensiunii în modelul Maxwell.

6.3.7. Să se facă o analiză similară a modelului cu patru modele elementare di problema 6.3.3, știind că timpul de întârziere descrie fluajul unui montaj în paralel al modelelor elastic și vâcos. Se va presupune că $\eta_2 \gg \eta_3$ și $E_1 \gg E_3$ (vezi problema 6.3.3).

Rezolvare:

Cu cât timpul de întârziere este mai mare, cu atât viteza de deformație este mai mică. De asemenea, se poate constata că modelul menționat mai sus leagă în serie modelele Maxwell și Voigt-Kelvin. Mărimile η_3/E_1 și η_2/E_3 au semnificația de timpi de relaxare, iar η_3/E_3 este timp de întârziere.

Din acest punct de vedere, dacă se notează cu t^* timpul de efectuare a măsurătorilor, se obțin următoarele concluzii:

- la $\eta_3/E_1 \gg t^*$ modelul din enunț se reduce doar la modelul elastic E_1 , pentru că η_3 și η_2 sunt atât de mari încât pot fi considerate ca perfect rigide, nedeformabile. În același timp sunt valabile și următoarele două relații: $\eta_3/E_3 \gg t^*$ și $\eta_2/E_3 \gg t^*$.

- pentru $\eta_3/E_1 \ll t^*$, modelul cu patru modele elementare se reduce doar la modelul vâcos ideal, caracterizat de η_2 , deoarece valorile mari ale E_1 și E_2 aduc o contribuție, practic, neglijabilă la deformația modelului. Totodată, având în vedere că $\eta_2 \gg \eta_3$ și $E_1 \gg E_3$, atunci $\eta_3/E_1 \ll t^*$ și $\eta_3/E_3 \ll t^*$.

- când $\eta_3/E_3 \ll t^*$ și $\eta_2/E_3 \gg t^*$, modelul se comportă ca un model elastic caracterizat de E_3 . Într-adevăr, consecința acestor condiții (η_2 prea mare, η_3 prea mică) reduce modelul cu patru modele elementare la cele două modele elastice legate în serie (E_1 și E_3), al căror model elastic echivalent ar avea

modulul $1/\left(\frac{1}{E_1} + \frac{1}{E_3}\right)$. Pentru că $E_1 \gg E_3$, rezultă că modelul echivalent are

modulul E_3 . În plus, $\eta_3/E_3 \ll t^*$ înseamnă și $\eta_2/E_1 \ll t^*$.

6.4. Probleme propuse

6.4.1. Pornind de la formele analitice ale curbelor de fluaj (P.6.23) și revenire (P.6.27), să se reprezinte grafic fluajul și revenirea pentru modelul reologic prezentat în problema 6.3.3 ($E_1 \gg E_3$ și $\eta_2 \gg \eta_3$). Să se indice pe graficul reprezentat toate particularitățile de deformație (instantanee, întârziată și vâscoasă) caracteristice modelului. Să se precizeze asimptotele către care tind curba de fluaj și, respectiv, de revenire.

Răspuns: Asimptotele sunt $\epsilon(t) = \frac{\tau}{E_3} + \frac{\tau}{\eta_2} \cdot t$ pentru fluaj și $\epsilon = \epsilon_{rem}$ pentru revenire.

6.4.2. Dacă pentru modelul Voigt-Kelvin ecuația curbei de fluaj este

$$\epsilon(t) = \frac{\tau}{E} \left(1 - e^{-\frac{E}{\eta} t} \right)$$

să se explice de ce deformația maximă la fluaj este τ/E și

nu τ_1/E , unde τ este tensiunea aplicată, iar τ_1 – tensiunea pe modelul elastic.

Răspuns: Datorită relaxării complete a tensiunii pe ramura modelului vâscos.

6.4.3. Să se stabilească, fără a se face vreun calcul prealabil, care dintre modelele următoare prezintă fenomenul de relaxare a tensiunii:

- a) modelul elastic;
- b) modelul vâscos;
- c) modelul Voigt-Kelvin;
- d) modelul Maxwell;
- e) modelul elastic legat în paralel cu modelul Maxwell;
- f) modelul elastic legat în serie cu modelul Voigt-Kelvin;
- g) modelul Voigt-Kelvin înseriat cu modelul Maxwell.

Răspuns: b, d, g

6.4.4. Să se identifice modelele care prezintă revenire completă și cele cu deformație remanentă (revenire incompletă) prezentate în problema precedentă.

Răspuns: Revenire completă: a, c, e, f. Revenire incompletă: b, d, g.

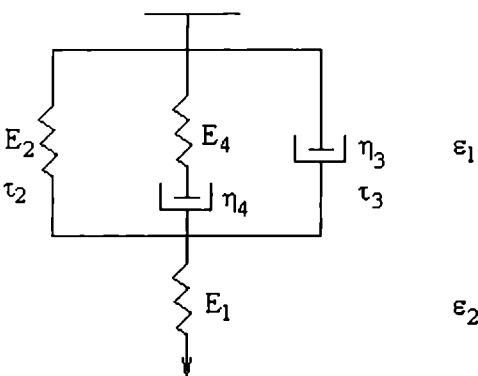
6.4.5. Dacă pentru modelul Voigt-Kelvin scara de timp aleasă pentru observarea unei experiențe de fluaj este simbolizată prin t^* , să se discute situațiile care pot apărea comparând timpul de întârziere și t^* .

Răspuns: $\theta_i \gg t^*$ - deformație de curgere (vâscoasă); $\theta_i \ll t^*$ - deformație elastică instantanee; $\theta_i \approx t^*$ - deformație elastică întârziată.

6.4.6. Dacă polimerii liniari amorfi în intervalul de vitrifiere și betoanele

(neîntărite) au o comportare reologică satisfăcător explicată de modelul din problema 6.3.3, pentru reproducerea comportării polimerilor în stare solidă se utilizează modelul constituit din cinci modele elementare, prezentat în figura alăturată.

Să se deducă ecuația sa reologică de stare.



$$\begin{aligned}
 \text{Răspuns: } & \frac{\eta_3}{E_1 E_4} \cdot \frac{d^2 \tau}{dt^2} + \left(\frac{1}{E_1} + \frac{1}{E_4} + \frac{E_2}{E_1 E_4} + \frac{\eta_3}{E_1 \eta_4} \right) \cdot \frac{d\tau}{dt} + \left(\frac{1}{\eta_4} + \frac{E_2}{E_1 \eta_4} \right) \cdot \tau = \\
 & = \frac{\eta_3}{E_4} \cdot \frac{d^2 \varepsilon}{dt^2} + \left(1 + \frac{E_2}{E_4} + \frac{\eta_3}{\eta_4} \right) \cdot \frac{d\varepsilon}{dt} + \frac{E_2}{\eta_4} \cdot \varepsilon
 \end{aligned}$$

6.4.7. Fie modelul Voigt-Kelvin ($E_1 = 2 \cdot 10^6 \text{ dyn/cm}^2$ și $\theta_i = 10^3 \text{ s}$) legat în serie cu un model vâscos ($\eta_2 = 3 \cdot 10^9 \text{ poise}$). Să se calculeze și să se reprezinte grafic răspunsul sistemului la o tensiune constantă exterioară de 500 gf/cm^2 .

$$\text{Răspuns: } \left(\frac{1}{\eta_1} + \frac{1}{\eta_2} \right) \cdot \frac{d\tau}{dt} + \frac{E_1}{\eta_1 \eta_2} \cdot \tau = \frac{d^2 \varepsilon}{dt^2} + \frac{E_1}{\eta_1} \cdot \frac{d\varepsilon}{dt} \text{ și}$$

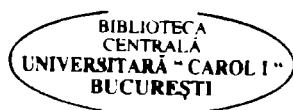
$$\varepsilon(t) = \frac{\tau}{E_1} \left(1 - e^{-t/\theta_i} \right) + \frac{\tau}{\eta_2} \cdot t = 2,45 \cdot 10^{-3} \left(1 - e^{-0,003t} \right) + 1,64 \cdot 10^{-6} \cdot t$$

BIBLIOGRAFIE

1. C. Tanford, "Physical Chemistry of Macromolecules", John Wiley & Sons, New York, 1961.
2. F. Bueche, "Physical Properties of Polymers", Interscience Publishers, New York, 1962.
3. H. Morawetz, "Macromolecules in Solutions", Interscience Publishers, New York, 1965.
4. G. Champetier, R. Buvet, J. Néel și P. Sigwalt, "Chimie Macromoleculaire I", Hermann, Paris, 1970.
5. K. L. Hoy, *J. Paint Technol.*, **42**, 76 (1970).
6. C. M. Hansen și A. Beerbower, *Kirk Othmer Encycl. Chem. Technol.* (A. Standen ed.), 2nd ed., Suppl. **889**, **910**, Interscience, New York, 1971.
7. G. Champetier, R. Buvet, J. Néel și P. Sigwalt, "Chimie Macromoleculaire II", Hermann, Paris, 1972.
8. S. Krause, *J. Macromol. Sci.-Macromol. Rev.*, **C7**, 251 (1972).
9. B. Vollmert, "Polymer Chemistry", Sringer-Verlag, New York, 1973.
10. H. Burrell, "Polymer Handbook" (J. Brandrup și E. Immergut, ed.), Wiley, New York, 1975.
11. Union Carbide Corporation, "Tables of Solubility Parameters", 3rd ed., Chemicals and Plastics Research and Development Dept., Terry Town, New York, 1975.
12. I. Mîndru și M. Leca, *Chimia macromoleculilor și a coloizilor*, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1977.
13. R. Z. Tudose, T. Volintiru, N. Asandei, M. Lungu, E. Merică și Gh. Ivan, "Reologia compușilor macromoleculari. Introducere în reologie", Ed. Tehnică, București, 1982.
14. C. Simionescu, C. V. Oprea, V. Bulacovschi, B. Simionescu și C. Negulianu, "Chimie macromoleculară", Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1985.
15. L. M. Constantinescu, "Structura polimerilor", Ed. Universității din București, București, 1989.
16. R. Vilcu, "Termodinamică chimică", Ed. Tehnică, București, 1994.
17. S. F. Sun, "Physical Chemistry of Macromolecules: basic principles and issues", John Wiley & Sons, Inc., New York, 1994.
18. U. Gedde, "Polymer Physics", Chapman & Hall, London, 1995.

19. M. Leca, "Chimia fizică a macromoleculor", Ed. Universității din București, București, 1998.
20. M. M. Chanda, "Advanced Polymer Chemistry. A Problem Solving Guide", Marcel Dekker, New York, 2000.
21. P. Munk și T. M. Aminabhavi, "Introduction to Macromolecular Science", John Wiley & Sons, Inc., New York, 2002.

VERIFICAT
2017



Tiparul s-a executat sub c-da nr. 1043/2003 la
Tipografia Editurii Universității din București

ISBN 973-575-751-6

Lei 88000