

Copolimerizarea alternativă a *n*-fenilmaleimidei cu acetatul de vinil în soluție în prezența inițiatorilor peroxidici

PAULA MIHAELA PETRI^{OR*}, SORINA GÂREA, NICOLAE COBIANU

Universitatea Politehnică București, Facultatea de Chimie Aplicată și Știința Materialelor, Calea Victoriei, Nr. 149, 010072, București, România

This paper describes the kinetic evolution, in solution, of N-phenylmaleimide - vinyl acetate alternating copolymerization. The rate of consumption for the equimolar composition of the two monomers is described by the empirical equation: $V_{alt} = k \cdot [M]_{1,70} [I]_{0,49}$. There were formulated hypotheses to explain those dependences. The copolymers obtained were analysed by SEC. It was proved the structure of the alternate copolymer and the fact that high molecular products results.

Keywords: N-phenylmaleimide, vinyl acetate, alternate copolymerization, alternate copolymer

N-fenilmaleimida (NFMI) este o filodienă activă în reacția Diels-Alder și formează, de obicei, aducți cristalini [1]. Literatura [2 - 3] menționează că NFMI polimerizează radicalic mai lent decât stirenul, care, la rândul său, polimerizează mai lent ca acetatul de vinil [4]. NFMI este puțin studiată din punctul de vedere al capacității de a forma copolimeri prin inițiere radicalică [5-7]. Copolimerizarea radicalică a NFMI (1) cu anhidridă maleică (MA) a dat $r_1 = 1,92$ și $r_2 = 0,02$ [8], fapt ce probează o reactivitate superioară a NFMI față de MA, în adăugie la ambele tipuri de centri activi.

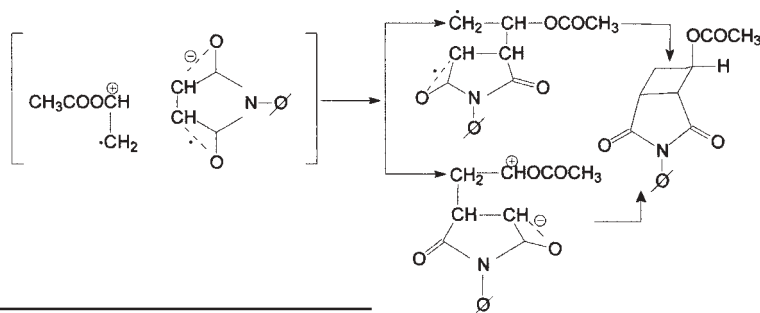
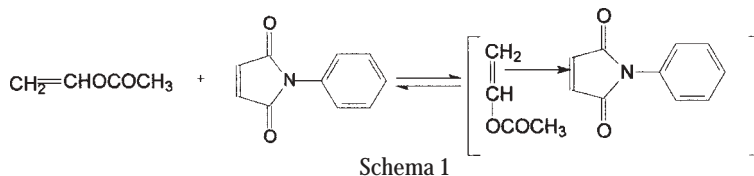
J.M. Barrales - Rienda și colaboratorii [5], efectuând copolimerizarea NFMI cu stiren și respectiv cu acetat de vinil (VA) au găsit că primul sistem binar formează copolimer alternant ($r_1 = 0,044$ și $r_2 = 0,016$), în timp ce sistemul NFMI (1) - VA (2) ar fi caracterizat de reactivitățile relative $r_1 = 1,284$ și $r_2 = -0,003$.

Pe baza ultimelor reactivități relative, se poate presupune că NFMI concurează VA în adăugie la centrul activ terminal în unitatea monomeră provenită din NFMI și astfel compoziția copolimerului este funcție de cea a amestecului de monomeri. Parametrii schemei Alfrey Price ai NFMI (1) și VA (2) au valorile $Q_1 = 2,81$, $e_1 = 3,24$ și respectiv $Q_2 = 0,026$, $e_2 = -0,88$ [10]. Aplicând schema Q-e [10] pentru estimarea reactivităților relative, rezultă $r_1 = 1,72 \cdot 10^{-4}$ și $r_2 = 2,46 \cdot 10^{-4}$, fapt ce denotă o extrem de accentuată tendință de alternare în copolimerul binar care ar trebui să rezulte pe baza "modelului terminal de propagare". Această tendință de alternare a unităților

monomere de NFMI și VA ar putea fi suplimentar susținută și de participarea complexului de transfer de sarcină (CTS) 1:1 al celor doi monomeri la propagarea lanțului radicalic de reacție. Într-adevăr, perechile de monomeri donor - acceptor de electroni de tipul stiren - MA, VA - MA și stiren - NFMI sunt recunoscute ca exemple clasice care formează CTS 1:1 ce participă la formarea copolimerului predominant alternant [2, 11, 12]. Parametrul de polaritate al MA, $e_{MA} = 3,69$ [9], este relativ apropiat de cel al NFMI, fapt care sugerează că stirenul ($e_s = -0,80$) și acetatul de vinil ($e_{VA} = -0,88$) generează, cu multă ușurință, CTS cu NFMI și acesta este apt să participe la sinteza de copolimeri alternanți corespunzători.

CTS-ul, al VA cu NFMI, ar putea fi reprezentat ca o pereche de radical-ioni susceptibilă de a trece în diradical sau amfion care, la rândul lor, ar putea genera dimeri puțin stabili, conform schemei 2.

Yamaguchi și Minoura [13] au arătat cauzele care determină alternarea unităților monomere în copolimerul stirenului cu anhidrida maleică și participarea CTS-ului celor doi monomeri atât în propagare cât și în transferul de lanț. Chiar și reacțiile de creștere încrucișate ale centrilor activi pot fi gândite ca decurgând prin stări de tranziție ale complexelor de tip donor - acceptor de electron, așa cum se sugerează în referința [11] pentru copolimerizarea stirenului cu NFMI. Participarea complexului de transfer de sarcină VA → NFMI la formarea copolimerului alternant ar putea fi pusă în evidență printr-o analiză cinetică detaliată.



Schema 2

* (+40) 0745088082

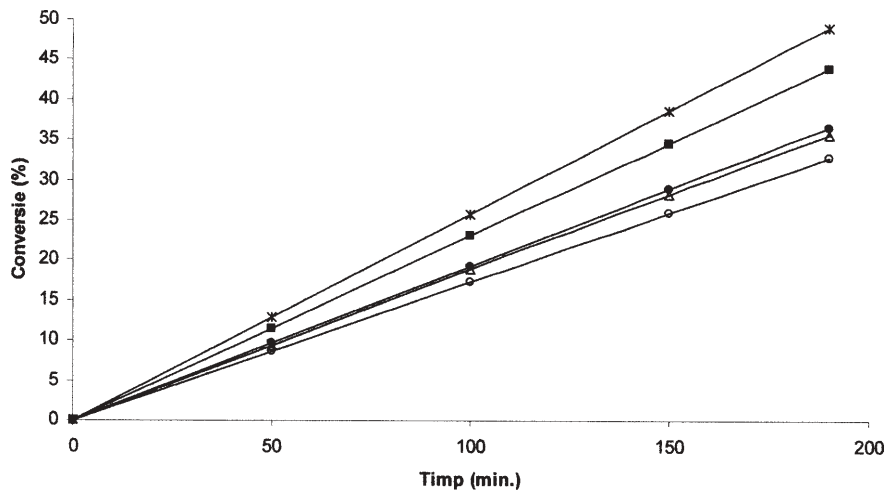


Fig 1. Dependenta conversiei de timpul de reacție, pentru $M_{0T} = 2M_{01} = 2M_{02} = 2 \text{ mol/L}$, $T = 60^\circ\text{C}$ și diverse concentrații de inițiator:

- ▲ $[\text{PL}] = 7 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$
- $[\text{PL}] = 6 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$
- $[\text{PL}] = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$
- △ $[\text{PL}] = 4 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$
- $[\text{PL}] = 3 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$

Scopul lucrării

Copolimerizarea alternantă a NFMI- VA este interesantă atât teoretic cât și aplicativ, putând să aducă argumente pentru mecanismul de formare a copolimerului și caracteristicilor lui. În acest sens sunt importante:

- determinarea ordinului de reacție (parțial și global) care are implicații în înțelegerea modalităților de inițiere, propagare și întrerupere ale acestei copolimerizări;
- cunoașterea modului concret prin care se produce dezactivarea centrilor activi, pe baza ordinului de reacție în raport cu inițiatorul și a gradului de polidispersie al copolimerului alternant rezultat;
- evaluarea vâscozității intrinseci a copolimerului în funcție de condițiile experimentale în care a fost realizat;
- obținerea de informații despre dimensiunile medii ale macromoleculelor copolimerului și despre distribuția gradelor de polimerizare;
- aprecierea energiei globale de activare a acestei copolimerizări.

Partea experimentală

NFMI a fost sintetizată în laborator din acid maleamic și anhidridă acetică, în prezență de acetat de sodiu anhidru [1]. Recristalizarea din ciclohexan sau n-heptan a condus la obținerea unor cristale aciculare galben - aurii, cu punctul de topire $89 - 89,8^\circ\text{C}$.

Acetatul de vinil, utilizat în experimentele practice, a reprezentat fracțiunea distilată în intervalul $72,5 - 72,8^\circ\text{C}$ la 760 torr, care, în urma testului Borden [14] a indicat o puritate de peste 99% și cu un conținut de inhibitori echivalent cu 3 - 5 ppm hidrochinonă.

Ca inițiator al copolimerizării alternante a NFMI cu VA s-a utilizat peroxid de lauroil (PL), care a fost purificat prin recristalizare la 50°C din amestec metanol/cloroform (1:1 v/v) și uscat sub vacuum la temperatura camerei.

Pentru copolimerizare s-a folosit clorbenzen, ca solvent, distilat sub vacuum ($58,3^\circ\text{C}/60 \text{ torr}$).

Copolimerizările au fost efectuate în dilatometru, imersat în baie termostată. Separarea copolimerului de

ceilalți componenți din sistem s-a făcut prin precipitare în metanol, urmată de filtrare pe frită de sticlă, spălare cu metanol și uscare 24 h la 60°C .

Caracterizarea vâscozometrică a soluțiilor diluate de copolimer în THF s-a efectuat cu ajutorul unui vâscozimetru Ubbelohde, la $25,3^\circ\text{C}$.

Pentru determinarea maselor moleculare ale unor copolimeri cu vâscozități intrinseci cunoscute, obținuți în diverse condiții experimentale din amestecuri echimoleculare NFMI/VA, s-a folosit metoda SEC (Size Exclusion Chromatography) cu eluent THF, la 25°C .

Pentru a caracteriza copolimerii alternanți obținuți, s-a întreprins într-o primă etapă, analiza vâscozometrică a soluțiilor diluate de copolimer în THF, la $25,3^\circ\text{C}$, pentru a determina vâscozitatea intrinsecă a copolimerului analizat și valoarea constantei Huggins de corelare a vâscozității reduse cu concentrația polimerului în soluție. Copolimerul a fost purificat în condițiile: dizolvare în DMF, precipitare în metanol, filtrare și apoi spălare cu metanol (operația de purificare a fost repetată de 2-3 ori).

Rezultate și discuții

Într-un set de experimente s-a urmărit determinarea corelației între viteza copolimerizării alternante a NFMI cu VA și concentrația inițiatorului, pe baza evoluției acestei copolimerizări la 60°C , folosind cinci concentrații inițiale de PL cuprinse între $3 \div 7 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ și o concentrație inițială a amestecului echimolecular de monomeri, M_{0T} , egală cu $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Din evoluția liniară conversie = F(timp) în domeniul analizat ($c \leq 0,5$), (fig. 1) s-a tras concluzia că procesul sintezei copolimerului decurge fără o perioadă de inducție măsurabilă, cu o viteză aparent constantă până la conversii relativ mari, fapt care probează că polimerul anterior format compensează cinetic prin prezența lui în sistem scăderea a vitezei de copolimerizare prin diminuarea concentrației celor doi monomeri.

Din graficul conversie = F(timp) al fiecărei copolimerizări indicate în figura 1, s-a calculat viteza inițială de copolimerizare alternantă practic egală cu viteza medie de copolimerizare alternantă în domeniul analizat:

Tabelul 1
VARIATIA VITEZEI INIȚIALE DE COPOLIMERIZARE ALTERNANTĂ A NFMI₍₁₎ CU VA₍₂₎ la 60°C , $M_{0T} = 2 \text{ mol/L}$, $x_{01} = 0,5$

Nr.exp.i	1	2	3	4	5
$10^3 \cdot I_{0i}, \text{ mol/L}$	3	4	5	6	7
$10^3 \cdot V_{alt,oi}, \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	5,3	6,0	6,3	6,6	8,6
$\ln V_{alt,oi}$ $V_{alt,oi}, \text{ mol/L} \cdot \text{s}$	-9,838	-9,721	-9,667	-9,615	-9,353
$\ln[I_{0i}]$ $[I_{0i}], \text{ mol/L}$	-5,8091	-5,5214	-5,2983	-5,1159	-4,9618

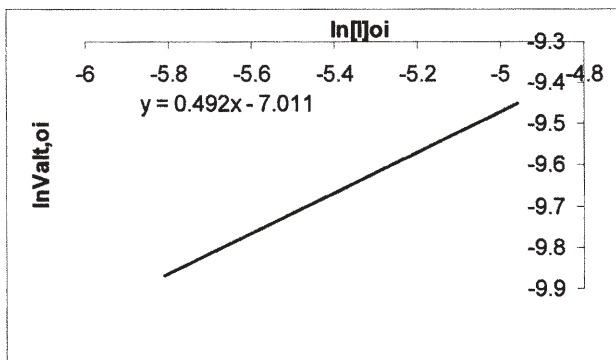


Fig 2. Dependenta vitezei inițiale de copolimerizare alternantă de concentrația peroxidului de lauroil

$$Valt,oi = \frac{\Delta C_i}{\Delta t_i} \cdot \frac{M_{or}}{100}, mol \cdot L^{-1} \cdot s^{-1} \quad (1)$$

Cu valorile vitezei inițiale de copolimerizare alternantă, s-a întocmit tabelul 1.

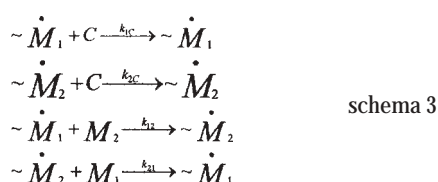
Cu valorile astfel obținute și prelucrarea lor pe baza ecuațiilor (2) și (3) s-a reprezentat figura 2.

$$Valt,oi = Kg \cdot [I]^{x_{oi}} \quad (2)$$

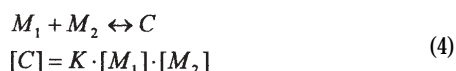
$$\ln Valt,oi = \ln Kg + x \cdot \ln [I]_{oi} \quad (3)$$

Din panta drepte, descrisă de ecuația (3), s-a determinat ordinul parțial de reacție în raport cu inițiatorul. Valoarea găsită, $x = 0,49$ este într-un foarte bun acord cu previziunile teoretice privind întreruperea bimoleculară a centrilor activi ai acestei copolimerizări. Valoarea obținută experimental coroborată cu absența perioadei de inducție, probează că nu există în sistem specii accidentale cu efect inhibitor și/sau întârziator.

Plecând de la faptul că natura și concentrația celor doi monomeri influențează în mod decisiv viteza copolimerizării alternante și masa copolimerului rezultat, într-un alt set de experimente s-a încercat determinarea ordinului de reacție în raport cu concentrația amestecului echimolecular de monomeri. Pentru reacțiile de propagare în această copolimerizare alternantă a fost avută în vedere schema 3.



unde M_1 - NFMI, M_2 - VA, C - CTS al celor doi monomeri, format în sistem.



Pe baza acestei scheme, viteza cu care se formează unitățile monomere ale copolimerului are expresia :

$$\begin{aligned} Valt = \frac{dM}{dt} & = k_{12}[M^* \cdot 1] \cdot [M_2] + k_{21}[M^* \cdot 2] \cdot [M_1] + \\ & + 2k_{1c}[M^* \cdot 1] \cdot K[M_1][M_2] + 2k_{2c}[M^* \cdot 2]K[M_1][M_2] \end{aligned} \quad (5)$$

Pe baza ecuației (5) se poate anticipa că, dacă participarea CTS-ului celor doi monomeri la propagare nu poate fi neglijată, ordinul de reacție în raport cu concentrația amestecului echimolecular de monomeri ar fi de așteptat să aibă valori cuprinse între 1 și 2. Dacă aportul la propagare al monomerilor este neglijabil, conform schemei 3, rezultă:

$$\begin{aligned} V_{alt} & = 2 \left(k_{1c}[\dot{M}_1] + k_{2c}[\dot{M}_2] \right) \cdot C = \\ & = k \cdot K \cdot [M_1] \cdot [M_2] = k_g [M]^2 x_1 x_2 = K \cdot [M]^{2.0} \end{aligned} \quad (6)$$

Alternativ, dacă participarea la propagare a complexului de transfer de sarcină este neglijabilă, atunci V_{alt} ar avea expresia:

$$\begin{aligned} V_{alt} & = V_{12} + V_{21} = 2V_{21} = 2k_{12} \cdot [\dot{M}_1] \cdot [\dot{M}_2] = \\ & = k_1 \cdot x_2 \cdot [M]^{1.0} = k_1 \cdot [M]^{1.0} \cdot x_1 \end{aligned} \quad (7)$$

și $x_1 = x_2 = 0,5$ pentru condiția experimentală impusă.

Pe baza acestei analize teoretice sumare a lanțului reacțiilor de propagare în copolimerizarea alternantă a NFMI cu VA, rezultă importanța determinării experimentale a ordinului parțial de reacție în raport cu $[M] = [M_1] + [M_2] = 2[M_1] = 2[M_2]$. Pentru o analiză cinetică mai

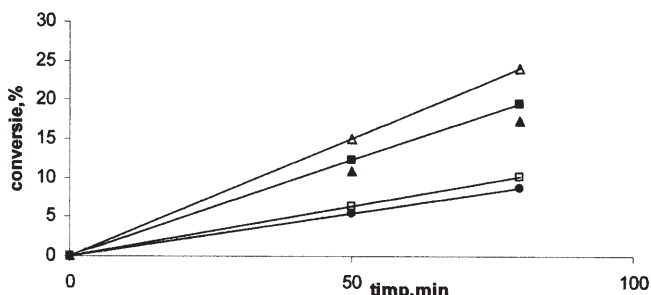


Fig 3. Dependenta conversiei de timpul de reacție și de concentrația inițială a amestecului echimolar de monomeri

- △ $M_{01} + M_{02} = 2 \text{ mol/L}; M_{01} = M_{02} = 1 \text{ mol/L}$
- $M_{01} + M_{02} = 1,5 \text{ mol/L}; M_{01} = M_{02} = 0,75 \text{ mol/L}$
- ▲ $M_{01} + M_{02} = 1 \text{ mol/L}; M_{01} = M_{02} = 0,5 \text{ mol/L}$
- $M_{01} + M_{02} = 0,75 \text{ mol/L}; M_{01} = M_{02} = 0,375 \text{ mol/L}$
- $M_{01} + M_{02} = 0,5 \text{ mol/L}; M_{01} = M_{02} = 0,25 \text{ mol/L}$

precisă a $Valt,oi$, a fost urmărită evoluția a cinci copolimerizării, la 60°C, $[PL] = 7 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$ și până la conversii nu mai mari de 25%, (fig. 3).

Din pantele dreptelor indicate în figura 3, rezultă că viteza inițială de copolimerizare alternantă a NFMI cu VA crește cu concentrația amestecului de monomeri. Prelucrând datele în acord cu ecuația 8, și reprezentând grafic ecuația 9 (fig. 4).

$$Valt,oi = k[M]_{0Ti}^y \quad (8)$$

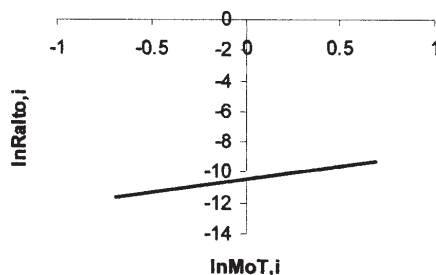


Fig 4. Determinarea ordinului de reacție în raport cu monomerii, $[M_{01}] = [M_{02}] = 0,5[M_{0T}]$, pentru copolimeri la 60°C în prezența a $7 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L PL}$

$$\ln V_{alt,oi} = \ln k + y \ln [M]_{0Ti} \quad (9)$$

Dreapta care aproximează funcția $y = Valt,oi = F(x)$ în care $x = \ln [M]_{0Ti}$ este:

$$y = 1,70x - 10,43$$

Rezultă că $Valt,oi$ proporțională cu $[M]_{0Ti}^{1.7}$, adică ordinul de reacție în raport cu concentrația amestecului echimolecular de monomeri are valoarea 1,7.

Pe baza valorii exponentului concentrației amestecului echimolecular de monomeri în expresia vitezei de copolimerizare alternantă a NFMI cu VA, rezultă că tabloul

Tabelul 2

MĂSURĂTORI VÂSCOZIMETRICE PENTRU COPOLIMERUL OBTINUT ÎN CONDIȚIILE:

$[M]_{OT} = 2 \text{ mol/L}$ ($x_{01} = 0,5$), $[PL]_0 = 3 \cdot 10^{-3}; 7 \cdot 10^{-3}; 4 \cdot 10^{-3}; 6 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$, $T = 60^\circ\text{C}$

Nr. exp.	1	2	3	4
$[PL], \text{mol/L} \cdot 10^{-3}$	3	4	6	7
$C_i, \text{g/dL}$	0,3	0,3	0,3	0,3
t_i, s	210,4	208,36	204,8	205,9
η_r	1,17831	1,16689	1,14695	1,15311
$\eta_{sp}/C_i, \text{mL/g}$	59,43	55,63	49,98	51,36
$[\eta], \text{mL/g}$	49,99	47,206	42,23	43,78

reacțiilor de propagare implică cele patru tipuri de adiție și că propagările prin participarea complexului de transfer de sarcină exced ca magnitudine pe cele ale monomerilor "liberi" la cele două tipuri de radicali propagatori.

Măsurătorile vâscozimetrice pentru copolimerul obținut în condițiile: $[M]_{OT} = 2 \text{ mol/L}$ ($x_{01} = 0,5$), $[PL]_0 = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$, $T = 60^\circ\text{C}$, conv. = 33,6%, au condus la următoarea reprezentare grafică:

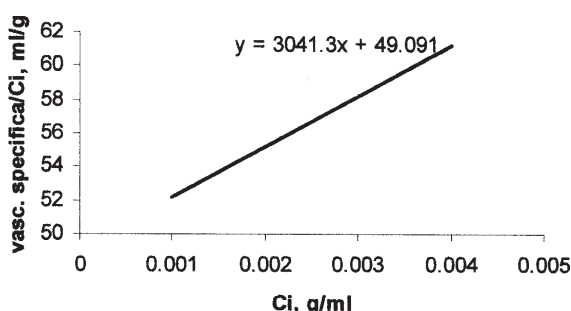


Fig 5. Corelația liniară a vâscozității specifice reduse cu concentrația copolimerului în THF, la 25,3°C

Din reprezentarea grafică: $\frac{\eta_{sp}}{C} = F(C)$ și relația de mai jos:

$$\frac{\eta_{sp}}{C} = [\eta] + k_H \cdot [\eta]^2 \cdot C \quad (10)$$

s-a obținut pentru $[\eta]$ valoarea 49,09 mL/g, și pentru constanta Huggins valoarea de 1,26.

Uzual, constanta Huggins, este foarte apropiată de valoarea 0,33. Uneori pentru polimeri relativ rigizi, k_H ia valori chiar mai mari decât 1, ca în cazul soluțiilor diluate de polimetacrilat de alchil în benzen la 25°C pentru care k_H este 1,65 [16]. Valoarea k_H găsită în lucrarea de față este o dovadă că polimerul este destul de rigid, iar volumul lui în condiții hidrodinamice este relativ mare.

Pentru ceilalți copolimeri din experiențele cu $[PL]_0 = 3 \cdot 10^{-3}; 7 \cdot 10^{-3}; 4 \cdot 10^{-3}; 6 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$ s-au determinat de asemenea vâscozitățile intrinseci pentru care am obținut valorile din tabelul 2.

O analiză cinetică mai completă a copolimerizării alternante a NFMI cu VA în prezența de PL și mediu de reacție de clorbenzen, impune aflarea influenței temperaturii asupra vitezei inițiale de copolimerizare.

Astfel, s-a întreprins un set de experimente efectuate în dilatometru pentru amestec echimolecular de monomeri. $[M]_{OT} = 1 \text{ mol/L}$, $[PL]_0 = 7 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$ la temperaturi de 50, 55, 60, 65 și respectiv 70°C.

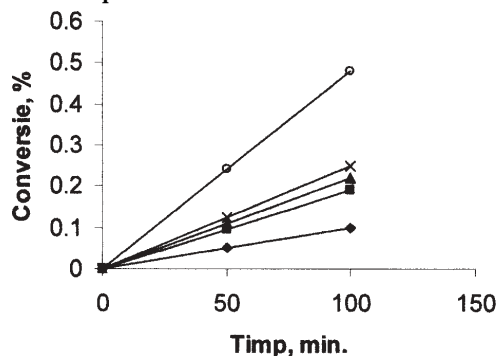


Fig 6. Dependența conversiei de timpul de reacție pentru copolimerii alternanți obținuți la temperaturi de 50, 55, 60, 65 și respectiv 70°C

- ◇ - temperatura de reacție: 50°C
- - temperatura de reacție: 55°C
- ▲ - temperatura de reacție: 60°C
- x - temperatura de reacție: 65°C
- o - temperatura de reacție: 70°C

Din dependența vitezei de copolimerizare alternantă în funcție de temperatura de reacție, pe baza datelor experimentale, a fost determinată energia globală de activare a copolimerizării alternante.

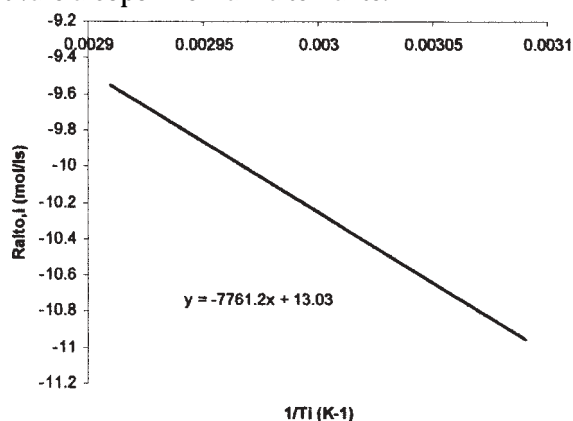


Fig. 7. Dependența vitezei de copolimerizare alternantă de temperatura de reacție; determinarea energiei de activare globală $\rightarrow E_{ag}$

Tabelul 2

MĂSURĂTORI VÂSCOZIMETRICE PENTRU COPOLIMERUL OBTINUT ÎN CONDIȚIILE:

$[M]_{OT} = 2 \text{ mol/L}$ ($x_{01} = 0,5$), $[PL]_0 = 3 \cdot 10^{-3}; 7 \cdot 10^{-3}; 4 \cdot 10^{-3}; 6 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$, $T = 60^\circ\text{C}$

Nr. exp.	1	2	3	4
$[PL], \text{mol/L} \cdot 10^{-3}$	3	4	6	7
$C_i, \text{g/dL}$	0,3	0,3	0,3	0,3
t_i, s	210,4	208,36	204,8	205,9
η_r	1,17831	1,16689	1,14695	1,15311
$\eta_{sp}/C_i, \text{mL/g}$	59,43	55,63	49,98	51,36
$[\eta], \text{mL/g}$	49,99	47,206	42,23	43,78

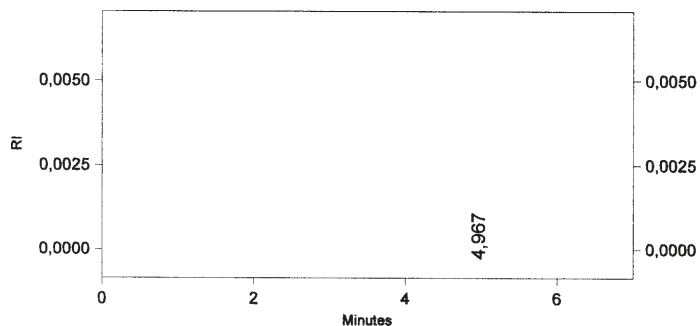


Fig 8. Curba de reținere a copolimerului alternant NFMI - VA, obținut în condițiile $[M]_0 = 2$ mol/L ($x_{01} = 0,5$), $[PL]_0 = 7 \cdot 10^{-3}$ mol/L, $T = 65^\circ\text{C}$, conv. = 36,94%

$$R_{alt0,i} = k_g \cdot e^{-\frac{E_{ag}}{RT_i}} \quad (11)$$

$$\ln R_{alt0,i} = \ln k_g - \frac{E_{ag}}{RT_i} \quad (12)$$

Valoarea obținută cu ajutorul relației Arrhenius (13) pentru E_{ag} a fost de 64,5 kJ/mol (15,3 kcal/mol)

$$k_g = A_g \cdot e^{-\frac{E_{ag}}{RT}} \quad (13)$$

Valoarea mică a E_{ag} probează că temperatura are o influență nu prea mare asupra vitezei reacției de copolimerizare. Acest aspect din punct de vedere aplicativ, prezintă interes pentru realizarea copolimerizării și la temperaturi mai joase, situație în care sunt defavorizate reacțiile de transfer de lanț care limitează masele moleculare.

A fost realizată analiza SEC a copolimerului alternant NFMI - VA pentru determinarea distribuției masei moleculare. S-a folosit aparatul KNAUER, care a înregistrat dependența indicelui de refracție (RI) de timpul de retenție, exprimat în minute. Curba de eluție a copolimerului în THF este prezentată în figura 8.

Valori ale maselor moleculare medii:

$$[\eta], (\text{mL/g}) = 43,78; \bar{M}_w = 66544; \bar{M}_n = 48906; \\ D = 1,37; \bar{M}_z = 117058; \bar{M}_{z+1} = 243128$$

$$D = \frac{\bar{G}P_w}{\bar{G}P_n} = \frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n} = 1,37$$

Valoarea indicelui de polidispersie de 1,37 este mai mică decât 1,5, fapt ce se explică prin acceptarea caracterului de polimerizare pseudovivă cu inițiere lentă [17].

Concluzii

A fost analizată cinetica detaliată a copolimerizării radicalice alternante a NFMI cu VA în soluție sub acțiunea PL. Viteza de copolimerizare alternantă a fost găsită proporțională cu rădăcina pătrată a concentrației de inițiator, fapt ce probează reacții de întrerupere de ordinul 2 în raport cu speciile active.

S-a efectuat analiza SEC a copolimerilor alternanți ai NFMI cu VA, obținuți în diverse condiții experimentale. Gradul de polidispersie a acestor copolimeri, indiferent de compoziții sau condiții de sinteză, a fost găsit 1,37 fapt ce susține ipoteza întreruperii reversibile a reacției la care participă macroradicalii terminali în unitate monomerică NFMI.

Din dependența vitezei de copolimerizare de concentrația amestecului echimolar de monomeri, a fost desprins rolul deosebit de activ al complexului CTS al celor doi monomeri în reacțiile de propagare a lanțurilor de copolimerizare.

S-a efectuat analiza vâscozimetrică a soluțiilor diluate de copolimeri în THF și pe baza valorii experimentale a constantei Huggins (k_H) a fost avansată o explicație a rigidității copolimerilor obținuți.

Studiul experimental probează că NFMI copolimerizează alternant cu VA la produși relativ rigizi cu masă moleculară mare și polidispersitate îngustă, fapt ce confirmă ipoteza unor pseudoreacții de întrerupere reversibilă și reactivitatea în transferul de lanț NFMI sensibil mai mică decât a anhidridei maleice în copolimerizarea acesteia cu esteri vinilici.

Bibliografie

- HENRY, E., BAUMGARTEN, CARL SHIPP MARVEL, Wiley - Organic Syntheses, 1973, p. 944
- KAGIA, T., IZU, M., KAWAI, S., FUKUI, K., Journal of Polymer Science, A-1, nr. 6, 1968, p. 1719
- CUBBON, R., C., Journal of Polymer Science, 6, 1965, p. 1212
- HAM, G., E., Vinyl Polymerization, Marcel Dekker Inc., Part I, New York, Vol. I și II, 1967
- BARRALES - RIENDA, I., M., GONZALES, J., I., de la Campa, GONZALES, R., J., J. Macromol. Sci. Chem., A-11, 1977, p. 267
- YAMADA, M., TAKASE, I., TSUKANO, T., UEDA, Y., KOUTOU, N., Kobunshi Kagaku, 26, 1969, p. 593
- PATEL, J., W., PATEL, M., R., J. Macromol. Sci. Chem., A-19, 1983, p. 801
- ABAYASEKARA, W., R., OTTENBRITE, R., M., Polym. Prepr., 25, 1984, p. 164
- M. S. Matheson, E. E. Aner, E. B. Bevitacqua, E. J. Hart, J. Am. Chem. Soc., 71, 2610, 1949
- PRICE, C., C., ALFREY, T., J. Polymer Sci., 1, 1946, p. 83
- ENACHE, A., G., GĂREA, S., COBIANU, N., Materiale Plastice, 42, nr. 4, 2005, p. 307
- TSUCHIDA, E., TOMOTO, T., Macromol. Chem., 141, 1971, p. 265
- YAMAGUCHI, K., MINOURA, Y., J. Polymer Sci., A-1, 8, 1970, p. 1571
- LEONARD, E., C., (Ed.), Vinyl and Diene Monomers, I, p. 263, Wiley, New York, 1973
- BALABAN, A., T., BANCIU, M., POGANY, I., Aplicații ale metodelor fizice în chimia organică, Editura științifică și Enciclopedică, București, 1983
- HASHIMOTO, K., și colab., Journal Polymer Science, Polym. Chem. Ed., 14, 1221, 1976
- MICHAEL, F., CUNNINGHAM, Progress in Polymer Science, 27, 1039-1067, 2002

Intrat în redacție: 8.02.2007