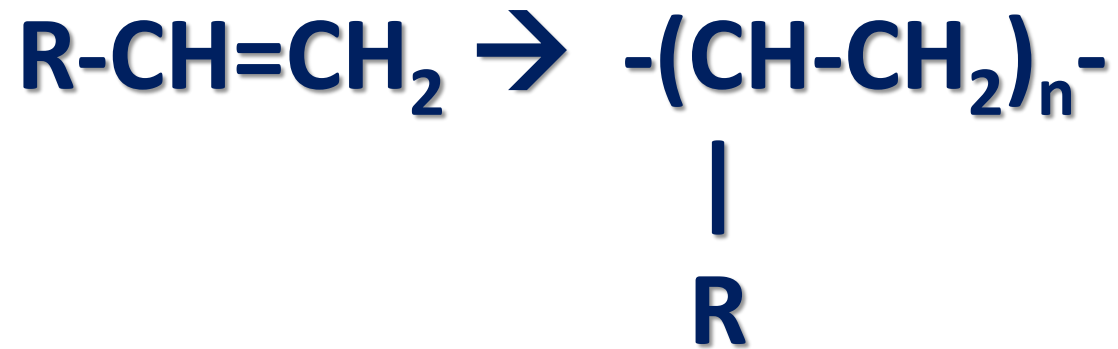


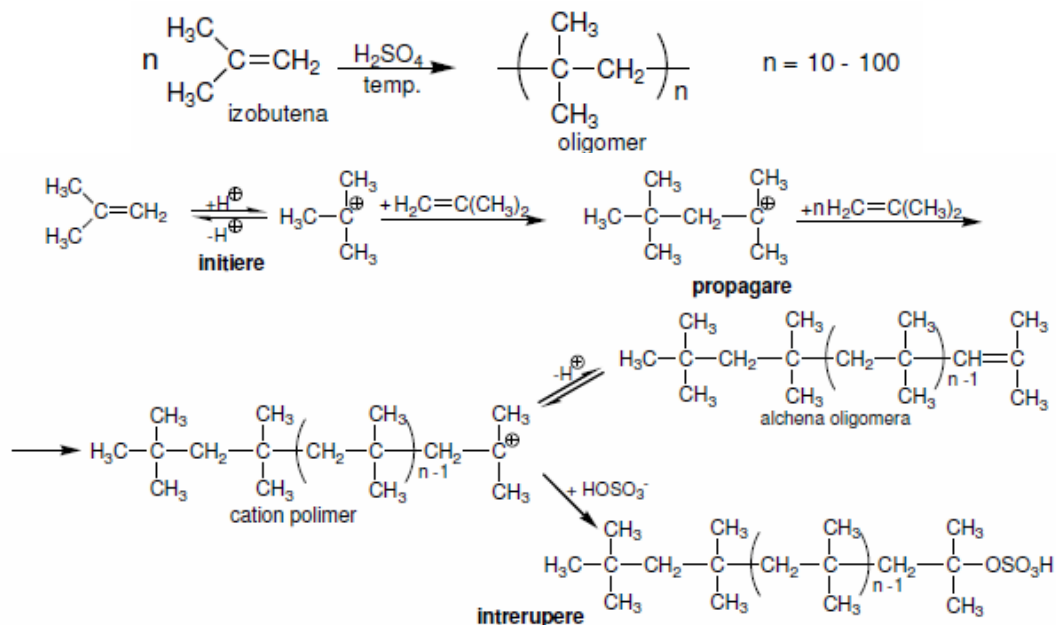
Polimerizarea Achenelor



Polimerizarea în cataliza acida

în prezenta acizilor minerali tari (H_2SO_4) sau a acizilor Lewis (BF_3 , HBF_4) alchenele (mai ales cele cu catena ramificata) se transforma în carbocationi care se pot aditiona la dubla legatura din aceleasi alchene;

se formeaza carbocationi dimeri, trimeri..., oligomeri sau polimeri, care se stabilizeaza prin eliminare de protoni trecând în alchene polimere sau, prin reactie cu un reactant nucleofil, în derivati ai alcanilor superiori (sulfati acizi de alchil sau alcooli):



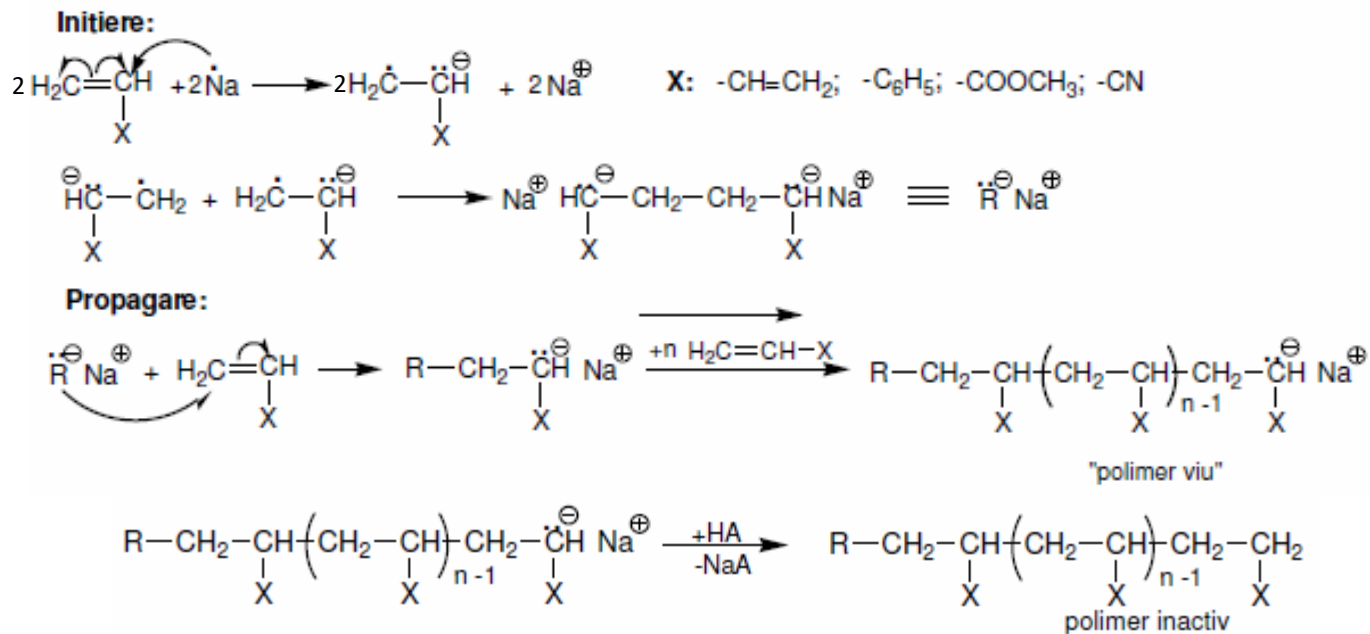
În cazul folosirii acidului sulfuric la temperatura obisnuita sau ridicata (reactia este exoterma) se formeaza polimeri cu grad mic de polimerizare, oligomeri ($n=10 - 100$), deoarece reactia de intrerupere, care are o energie de activare mai mare are loc mai frecvent. Daca reactia se face la temperaturi scazute (-50°) si cu acizi Lewis care nu au un anion reactiv (HBF_4 , BF_3/H_2O) atunci se obtin polimeri superiori ($n = 10^3 - 10^4$).

Polimerizarea anionica a alchenelor

Alchenele trebuie sa fie "activate" prin conjugarea electronilor π ai legaturii duble cu grupe cu legaturi duble cu efect atragator de electroni

Alchenele "activate" care dau astfel de reactie sunt:

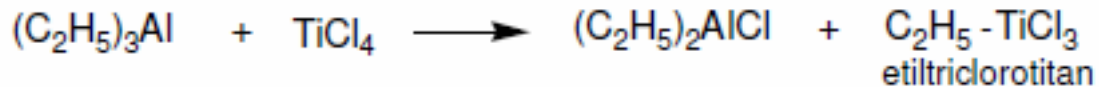
butadiena, stirenul, esterii acidului acrilic ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOR}$), acrilonitrilul ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CN}$)



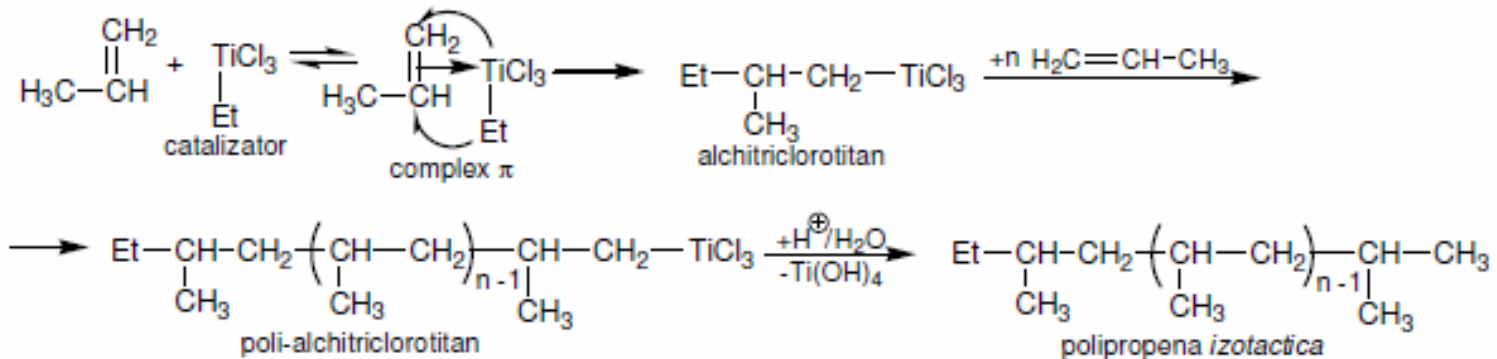
Polimerizarea cu promotori organo-metalici (polimerizarea stereospecifica, polimerizarea Ziegler-Natta)

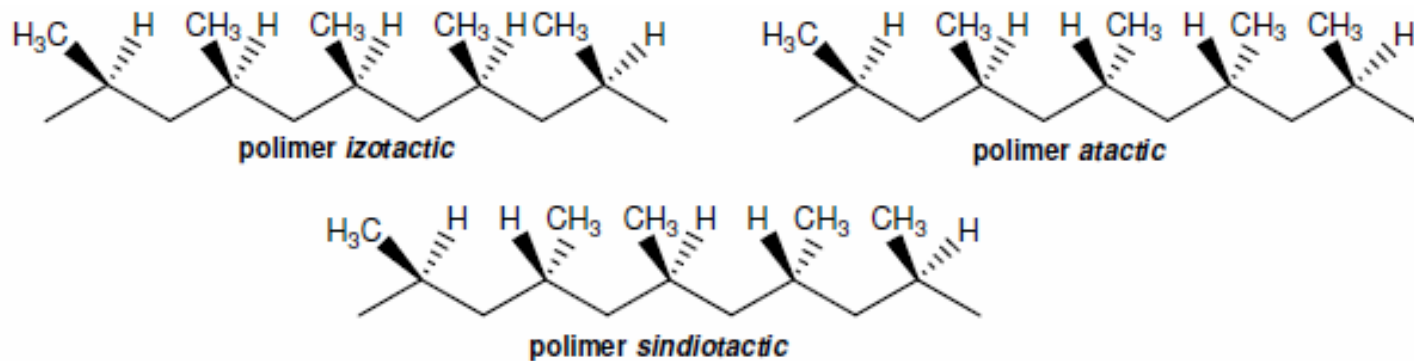
Este una dintre cele mai importante reactii de polimerizare a alchenelor care duce la polimeri cu grad mare de polimerizare, cu configuratie controlata. Catalizatorii folositi sunt acizi Lewis (TiCl_4 , CrCl_3 , ZrCl_4) în stare anhidra si compusi organo-metalici (mai ales trietilalumiul, Et_3Al). Reactia are loc tot printr-un complex π în care are loc o aditie concertata 2+2 care presupune tot o reactie de insertie:

Formarea catalizatorului:



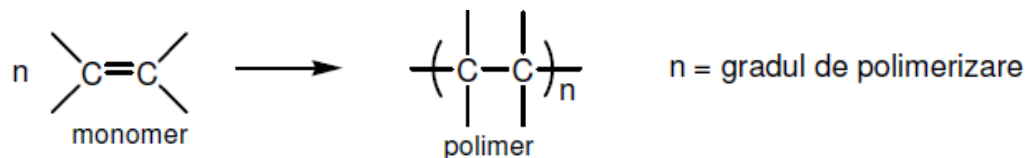
Polimerizarea stereospecifica a propenei



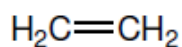


- Polimerul isotactic este format din unități monomere care se leagă „cap-coadă” iar carbonul terțiar rezultat are aceeași configurație spațială
- Polimerul sindiotactic atomul de carbon are configurație alternantă R-S
- Polimerul atactic nu are o distribuție regulată a atomilor de carbon cu configurații R sau S
- Proprietățile sunt diferite: polipropilena izotactică are densitatea de $0,92 \text{ g/cm}^3$ și temperatura de topire de $160 - 165^\circ\text{C}$ (varianta pură izotactică 171°C) în timp ce varianta atactică are densitatea mai mică $0,82 \text{ g/cm}^3$ și datorită caracterului cristalin mult mai scăzut temperatura de topire este denumită temperatură de înmuiere care este în intervalul de $90 - 150^\circ\text{C}$.

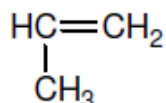
Polimerizarea radicalica: Este cea mai utilizata metoda de polimerizare a alchenelor pentru obtinerea polimerilor:



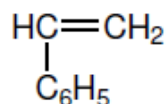
Hidrocarburi:



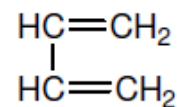
etena
polietilena



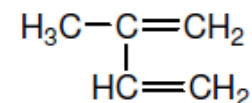
propena
polipropilena



stiren
polistiren

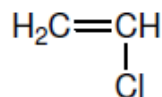


butadiena

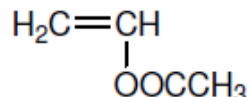


izopren

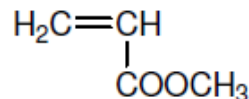
Derivati cu grupe heterofunctionale (monomeri "vinilici" sau "acrilici"):



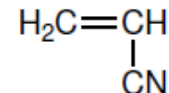
clorura de vinil
policlorura de vinil (PVC)



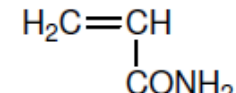
acetatul de vinil
poliacetat de vinil



acrilatul de metil

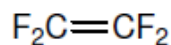


acrilonitrilul
poliacrilonitril (PNA)

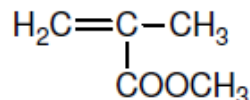


acrilamida

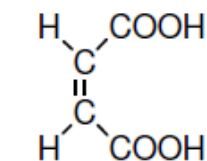
Alti monomeri:



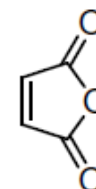
tetrafluoroetena
poli-tetrafluoroetilena
Teflon



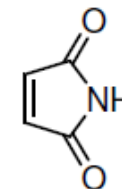
metacrilatul de metil
polimetacrilatul de metil



acidul maleic



anhidrida maleica



maleinimida

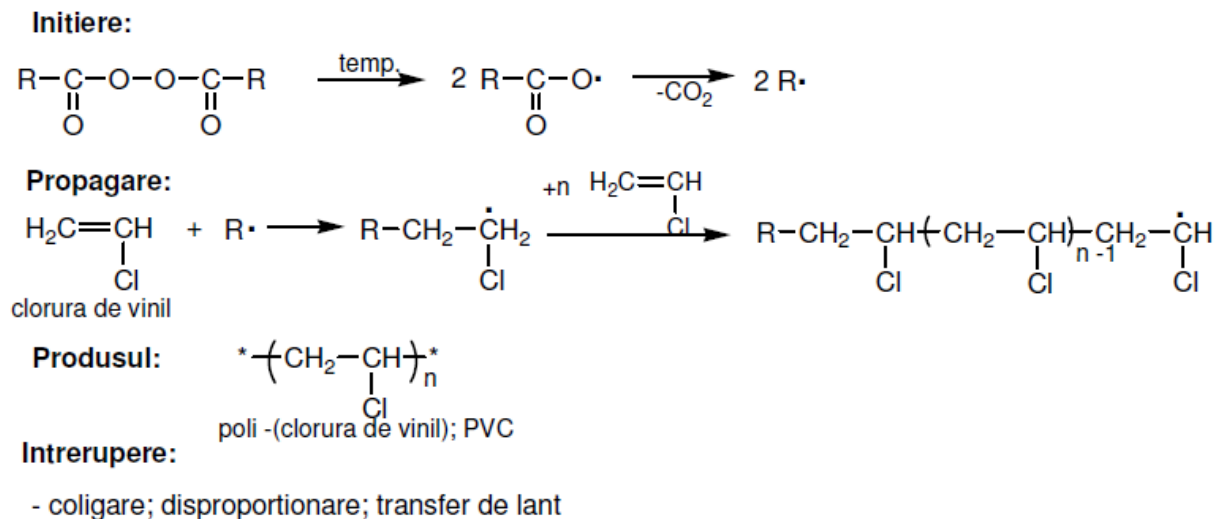
Polimerizarea radicalica are loc în prezenta unor initiatori, în faza gazoasa sau lichida monomerul lichid, solutie sau emulsie, la temperatura si uneori la presiune (etena, tetrafluoroetena, etc.). Reactia este înlantuita cu etapele de initiere, propagare si întrerupere.

Initierea se face de obicei cu initiatori: **hidroperoxizi (R-OOH, H-OOH), peroxizi de alchil (di-tert-butilperoxidul), peroxizi de acil (peroxidul de benzoil, peroxidul de lauroil) sau azoderivati (diazoizobutironitrilul).**

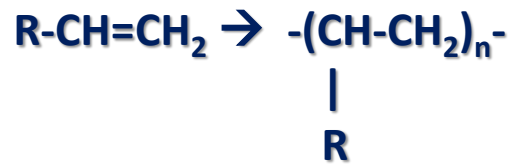
Initiatorii produc radicali liberi (R.) care prin reactia cu monomerii formeaza radicali liberi monomeri, care se aditioneaza apoi la alte molecule de monomeri formând radicali polimeri.

Întreruperea lantului de polimerizare are loc prin combinarea radicalilor între ei sau prin reactia cu un compus care formeaza fie un radical liber mai stabil (inhibitor) fie un alt radical care poate sa initieze o noua reactie de polimerizare (transfer de lant).

Prin utilizarea inhibitorilor sau agentilor de transfer de lant se poate controla, într-o oarecare masura, gradul de polimerizare si marimea macromoleculelor polimerilor:



Proprietatile polimerilor depind de gradul de polimerizare, de conditiile de polimerizare, de modul de prelucrare. Se pot obtine si copolimeri prin folosirea a doi sau a mai multi monomeri, compozitia polimerului depinzând de vitezele de polimerizare a fiecarui monomer în conditiile folosite pentru obtinerea lor. Pentru pastrarea monomerilor care se pot polimeriza usor (mai ales în prezenta luminii, a aerului sau la cald) se folosesc antioxidanti si stabilizatori; acestia se folosesc si pentru protejarea polimerilor, care de multe ori au si legaturi duble în macromolecule sau la capatul lantului polimeric.



Polimerizarea alchenelor

- Polietena (polietilena)

- Trei sortimente:
- PE de densitate joasă $\rho < 0,930 \text{ g/cm}^3$ (Low density LDPE)
- PE liniară de joasă densitate $0,915 \text{ g/cm}^3 < \rho < 0,940 \text{ g/cm}^3$ (Linear Low density LLDPE)
- PE de densitate înaltă $\rho \sim 0.940\text{-}0.965 \text{ g/cm}^3$ (High density HDPE)

Proces	HDPE	LDPE	LLDPE
Folie – film	Pungi pentru alimente Plase pt cumpărături	Filme aderente; Căptușeala cutiilor de carton	Folii întinse (pachete)
Modelare prin injecție	Coșuri pt deșeuri	Vase, castroane, etc	Cutii pt. alimente
Modelare prin suflare	Sticle pt. detergenți	Sticle de laborator utiliz prin strângere	
Extrudere	Conducte de apă	Conducte de apă flexibile Izolator cabluri	Înveliș pt cabluri

Polipropilena (polipropena)

- **Unul dintre cei mai utilizați polimeri termoplastici industriali**
 - **Filme, folii pt. împachetare**
 - **Fibre pt. covoare și haine**
 - **Modelare prin injecție pentru o gamă foarte largă de produse: bare de protecție la mașini, vase de spălare, conducte de apă, etc.**
- **Aprox 60% din producția de polipropilenă este homopolimer (doar propilenă), restul sunt copolimeri:**
 - **copolimeri „aleatori” din propenă și aprox 6% etenă (nu există o regulă de alternanță a monomerilor). Cristalinitatea și temperatura de topire sunt mai reduse iar produsele sunt mai flexibile și mai clare din punct de vedere optic. Se utilizează pentru pungi, containere, etc. sau pentru împachetări sticle, CD-uri, cutii video.**
 - **Copolimeri bloc – polimerizarea polipropenei și apoi copolimerizarea cu etenă rezultând blocuri de etenă în structura polimerului. Copolimerul este mai flexibil având proprietăți asemănătoare cauciucului. Utilă pentru lăzi, cuști, conducte, jucării, obiecte la care duritatea este o cerință expresă**

Alți polimeri

- **Policlorura de vinil** – polimerizarea clorurii de vinil
- construcții (țevi - de la conducte pentru deșeuri cu viscozitate și densitate mare la canale colectoare, componente ale ușilor și ferestrelor tip termopan), tuburi pentru cabluri, folii pentru împachetare, blistere pt medicamente. Necesitatea adaugării de plastifiant pentru a obține proprietăți mai bune (rezistența termică, mecanică, rezistența la îmbătrânire, etc.)
- Copolimerul cu acetatul de vinil se utilizează la materiale de acoperire metale și lemn, filmele rezultate fiind flexibile, rezistente la uzură și la chimicale, pot fi colorate și aplicate pe suprafețe metalice mari. Este de asemenea utilizat în adezivi și cerneluri sintetice.
- **Polimetacrilatul de metil (polimetil metacrilatul): $H_2C=C(CH_3)-COOCH_3$**
- Sticla Plexi – băi și alte obiecte sanitare, firme luminoase, înlocuitor ușor pt. sticlă, componente dentare, componentă pentru cimentarea oaselor, adeziv (ca monomer), faruri pentru mașini, vopsele.
- **Polistirenul** – al treilea polimer ca importanță obținut din etenă
- Utilizare în construcții (izolator termic), carcase de aparate, izolații electrice, sisteme de împachetare pentru alimente, cutii rigide și transparente, suport pentru culturi bacteriene în medicină, etc.

Alți polimeri

- **Poliacrilonitrilul** – fibra polimerului este foarte aspră (aprox ca părul de cal). Se utilizează atunci când sunt impuse condiții de rezistență mare (prelate, copertine), inclusiv la ranforsarea cimentului în construcții
- Ca și copolimer se utilizează aprox 85% din cantitatea produsă, iar fibrele rezultate sunt mai moi.
- Copolimerizat cu acrilatul de metil rezultă o combinație numită lână artificială, care de multe ori se amestecă cu fibrele naturale de lână (proteine)
- Copolimerul cu stiren și butadienă (ABS) constituie o masă plastică foarte rezistentă la șocuri, iar dacă se adaugă și poliamidă se obține materialul din care sunt fabricate tocurile de pantofi (mai ales cele lungi și subtiri!)
- Poli-acrilonitrilul constituie materia primă pentru fibrele de carbon care se obțin prin încălzire în condiții strict controlate.
- Cauciucul sintetic: butadien-stiren, butadiene-acrilonitril, izoprenic (cis)