

6 EXEMPLE DE REALIZARE A PROCEDEULUI DE COPOLIMERIZARE ÎN “BLOC – SOLUȚIE – SUSPENSIE”

6.1 Instalația experimentală

Pentru realizarea copolimerizării sistemului anhidridă maleică – acetat de vinil prin procedul în “bloc – soluție – suspensie” s-a utilizat o instalație de laborator formată dintr-un balon de 750 ml, prevăzut cu refrigerent și agitare, încălzit pe baie de apă (Fig. 6.1).

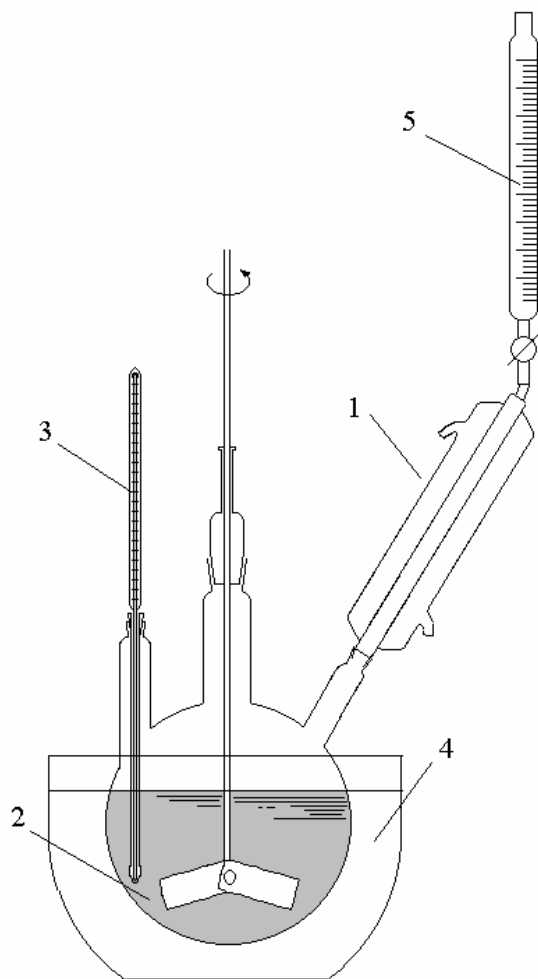


Fig.6.1 Instalație de laborator pentru obținerea copolimerului AMAV prin procedul în “bloc-soluție-suspensie”

1 – refrigerent, 2 – balon, 3 – termometru, 4 – baie de apă, 5 – biuretă

Menținerea unui debit constant de reflux și o agitare puternică a amestecului lichid permit eliminarea supraîncălzirii fazei lichide. Acest lucru s-a constatat de fiecare dată prin determinarea punctului de fierbere al acetatului de vinil pur. Temperatura este citită la un termometru cu mercur având gradații de 0,1 °C, etalonat, imersat în lichid. Agitarea constituie un factor esențial în conducerea procesului în bune condiții. S-a utilizat un agitator cu palete mobile. Alimentarea cu soluție de adaos se face cu ajutorul unei biurete, prin refrigerentul de reflux.

6.2 Copolimerizare în ” bloc- soluție – suspensie”

Încercări prealabile au arătat că pentru a evita ambalarea reacției la temperatura de lucru (temperatura de fierbere la presiune normală a amestecului de monomeri) este necesar ca pentru reacție să fie folosite rapoarte molare ale AV mai mari decât 5, deci se folosește un exces de AV drept diluant în reacție.

Determinările experimentale s-au făcut cu substanțe care îndeplineau condițiile de puritate menționate în Cap.5. Au fost realizate două tipuri de experimente. Copolimerizări simple, discontinue, în care a fost urmărită determinarea vitezei globale de copolimerizare și a constantelor cinetice pentru condițiile de lucru și copolimerizări menite să verifice procedeul în “bloc – soluție - suspensie”, urmărind menținerea unei compoziții constante a amestecului de reacție (ilustrată prin temperatura de fierbere a amestecului) prin adăugarea unei soluții concentrate de anhidridă maleică în acetat de vinil.

Pentru ca să se poată controla desfășurarea reacției prin intermediul temperaturii de fierbere a amestecului de reacție este necesar ca produsul de copolimerizare, odată format, să nu interacționeze cu monomerii sau solventul, în așa fel încât prezența lui să nu determine o modificare a temperaturii de fierbere.

S-au realizat două tipuri de experimente pentru a verifica dacă polimerul format influențează temperaturile de fierbere ale soluțiilor de monomeri sau este solubil în aceste soluții.

Se cunoaște faptul că un polimer se gonflează în solvenții care au aceiași parametri de solubilitate cu el. Pentru a verifica dacă polimerul format este solubil în solvenții utilizați pentru copolimerizare sau în soluțiile de monomeri s-au introdus câte 5

grame de copolimer în 5 fiole etanșe prevăzute cu dop de cauciuc, pentru a preveni evaporarea solvenților. S-a măsurat înălțimea stratului de polimer și apoi s-au introdus în fiole solvenții utilizați precum și soluții de monomeri, după cum urmează:

Cilindrul	Solvent utilizat
1	Acetat de vinil
2	Benzen
3	Soluție acetat de vinil 10% - benzen 90%
4	Soluție acetat de vinil 90% - anhidridă maleică 10%
5	Soluție acetat de vinil 10% - benzen 80% - anhidridă maleică 10%

S-a măsurat înălțimea stratului de polimer după introducerea solvenților și a soluțiilor de monomeri, la interval de 30 de minute apoi la o oră și în final după 24 de ore. Nu s-a observat nici o modificare a înălțimii stratului de copolimer ceea ce indică faptul că acesta este complet insolubil în solvenții utilizați pentru reacții sau în soluții identice cu substratul. În plus, stratul limpede nu lasă peliculă la evaporarea diluanților din probele care nu conțin anhidridă maleică.

Pentru a determina influența pe care prezența copolimerului mort ar putea să o aibă asupra temperaturii de fierbere a amestecului de reacție s-a utilizat instalația de laborator descrisă în Cap. 5. Temperatura lichidului a fost citită la termometrul cu mercur având gradații de 0,1 °C. Determinările s-au realizat adăugând treptat câte 10 grame de copolimer în acetatul de vinil în care s-au dizolvat în prealabil urme de hidrochinonă pentru a preveni polimerizarea monomerului. Cantitatea de inhibitor fiind foarte redusă (0,02 g) nu a fost luată în calcul, efectul lui încadrându-se în eroarea de măsurare, $\pm 0,05$ °C. Nu s-au observat modificări ale temperaturii de fierbere ale soluțiilor o dată cu adăugarea cantităților de copolimer.

S-au mai făcut în același mod determinări pentru urmărirea influenței pe care prezența copolimerului o are asupra temperaturii de fierbere utilizând ca diluant benzen, soluții diluate de anhidridă maleică în acetat de vinil și anhidridă maleică în benzen. Se poate trage concluzia că prezența copolimerului mort nu influențează temperaturile de

fierbere ale soluțiilor și că procedeul de control al reacției cu ajutorul temperaturii de fierbere a amestecului de reacție poate fi aplicat pentru monomerii propuși.

6.2.1 Determinări experimentale pentru procedeul discontinuu

Amestecul inițial de monomeri a fost preparat separat prin dizolvarea unei cantități cântărite de monomeri și introdus apoi în balonul de reacție. S-au făcut determinări pentru diferite rapoarte molare acetat de vinil – anhidridă maleică, de la diluție mare 30:1 până la 10:1. S-a pornit încălzirea, realizată pe o baie de apă menținută la 80-85 °C cu ajutorul unui reșou. Temperatura băii de apă a fost măsurată periodic. Când amestecul de reacție a ajuns la fierbere, în condiții staționare, a fost măsurată temperatura și a fost luată o probă din amestecul de reacție, cu ajutorul unei pipete introduse prin refrigerent. S-au introdus apoi 0,1 g peroxid de benzoil. După o scurtă perioadă de inducție (5 – 10 minute) se declanșază procesul de polimerizare, fapt observabil prin apariția unei turbureli în masa de reacție. Reacția s-a desfășurat sub agitare continuă și reflux constant. Periodic s-a citit temperatura de fierbere a lichidului din balon și au fost prelevate probe din amestecul de reacție care au fost lăsate să decanteze în fiole etanșe, închise cu dopuri din cauciuc. Lichidul limpezit a fost analizat refractometric, pentru verificarea compozițiilor rezultate din temperaturile de fierbere ale amestecului de reacție. Când temperatura de fierbere a amestecului s-a apropiat de cea a acetatului de vinil s-a întrerupt reacția prin adăos de inhibitor și răcirea bruscă, sub agitare, a balonului. Amestecul de monomeri și copolimer a fost filtrat, concentrația lichidului separat a fost determinată refractometric iar copolimerul pulverulent obținut a fost spălat cu acetat de vinil pentru îndepărtarea anhidridei maleice nereacționate. A fost apoi uscat la temperatura de 40 °C.

Datele experimentale au fost determinate într-un interval de presiuni cuprins între 750 și 761,5 mm Hg. De aceea a fost necesară corectarea temperaturilor citite, corecția făcându-se față de presiunea de 760 mmHg. S-a folosit relația:

$$t^{760} = t^p + \left(\frac{\Delta t}{\Delta p} \right)_{760} \cdot (760 - p) \quad (6.1)$$

în care, ca urmare a concentrațiilor mici de anhidridă maleică, s-a considerat numai creșterea temperaturii de fierbere cu presiunea a acetatului de vinil.

6.2.2 Rezultate experimentale pentru copolimerizări discontinue

În cazul copolimerizărilor la conversii mari se poate observa o comportare autocatalitică. Majoritatea autorilor consideră autocataliza ca fiind datorată ocluzionării radicalilor în creștere în particulele polimere. Ocluzionarea poate avea loc fie prin transferul de lanț dintre un radical din faza lichidă cu polimerul de la suprafața particulelor, fie prin inițierea în particule, fie prin intrarea radicalilor din faza lichidă în particulă (precipitare).

Pornind de la datele experimentale, cu ajutorul curbei de fierbere a amestecului acetat de vinil – anhidridă maleică, obținută anterior (Fig. 5.6), a fost determinată compoziția amestecului de reacție. Aceasta a fost verificată și prin prelevarea de probe și analiza lor refractometrică.

Considerând concentrația molară a anhidridei maleice C_{AM} și cea a acetatului de vinil, $C - C_{AM}$, se poate deduce expresia vitezei globale de reacție:

$$-\frac{d C_{AM}}{d \tau} = k \cdot C_{AM} \cdot (C - C_{AM}) \quad (6.2)$$

Având în vedere excesul important de acetat de vinil se poate considera concentrația sa molară aproape constantă pe parcursul reacției ($C - C_{AM} \cong \text{const.}$).

$$k (C - C_{AM}) = k' \quad \Rightarrow k = \frac{k'}{C - C_{AM}}$$

$$-\frac{d C_{AM}}{d \tau} = k' \cdot C_{AM} \quad (6.3)$$

separând variabilele și făcând integrarea ecuației se obține:

$$-\ln C_{AM} = k' \cdot \tau + c$$

$$\tau = 0 \Rightarrow c = -\ln C_{AM0}$$

$$\ln \frac{C_{AM0}}{C_{AM}} = k' \cdot \tau \quad (6.4)$$

$$C_{AM} = C_{AM0} \cdot e^{-k' \cdot \tau} \quad (6.5)$$

În tabelele 6.1 – 6.4 sunt redate modul cum s-a desfășurat procedeul discontinuu în instalația de laborator și datele experimentale obținute în 4 exemple de realizare.

Tabelul 6.1

Copolimerizare AM - AV

presiune 755 mmHg

solvent AV

pentru AV $\frac{\Delta t}{\Delta p} = 0,037471^{\circ}\text{C} / \text{mmHg}$

balon gol	140,0 g	0,1 g peroxid de benzoil	
balon + AM	164,5 g	21,7 g AM	0,2213 moli AM
balon+AM+AV	494,2 g	329,7 g AV	3,8315 moli AV
balon + acid maleic rămas	142,8 g	$X_{AV} = 20,86$	

Timp, min	Temperatura citită, °C	Temperatura reală, °C	Observații
	73,70	73,89	S-au făcut corecții– de etalonare - de presiune la 760 torr
0	73,70	73,89	Fierbere, reflux normal; adaugat 0,1g peroxid de benzoil
5	73,70	73,89	Perioadă de inducție
10	73,60	73,79	Amestec opalescent
15	73,50	73,69	“ “
20	73,40	73,59	Amestec opac
25	73,35	73,54	“ “
30	73,30	73,49	Reflux normal , reacție evidentă
35	73,20	73,39	
40	73,15	73,34	
45	73,05	73,24	
50	72,92	73,11	
55	72,81	73,00	
60	72,50	72,69	
65	72,45	72,64	
70	72,40	72,59	
75	72,38	72,57	Adaugare inhibitor, răcire

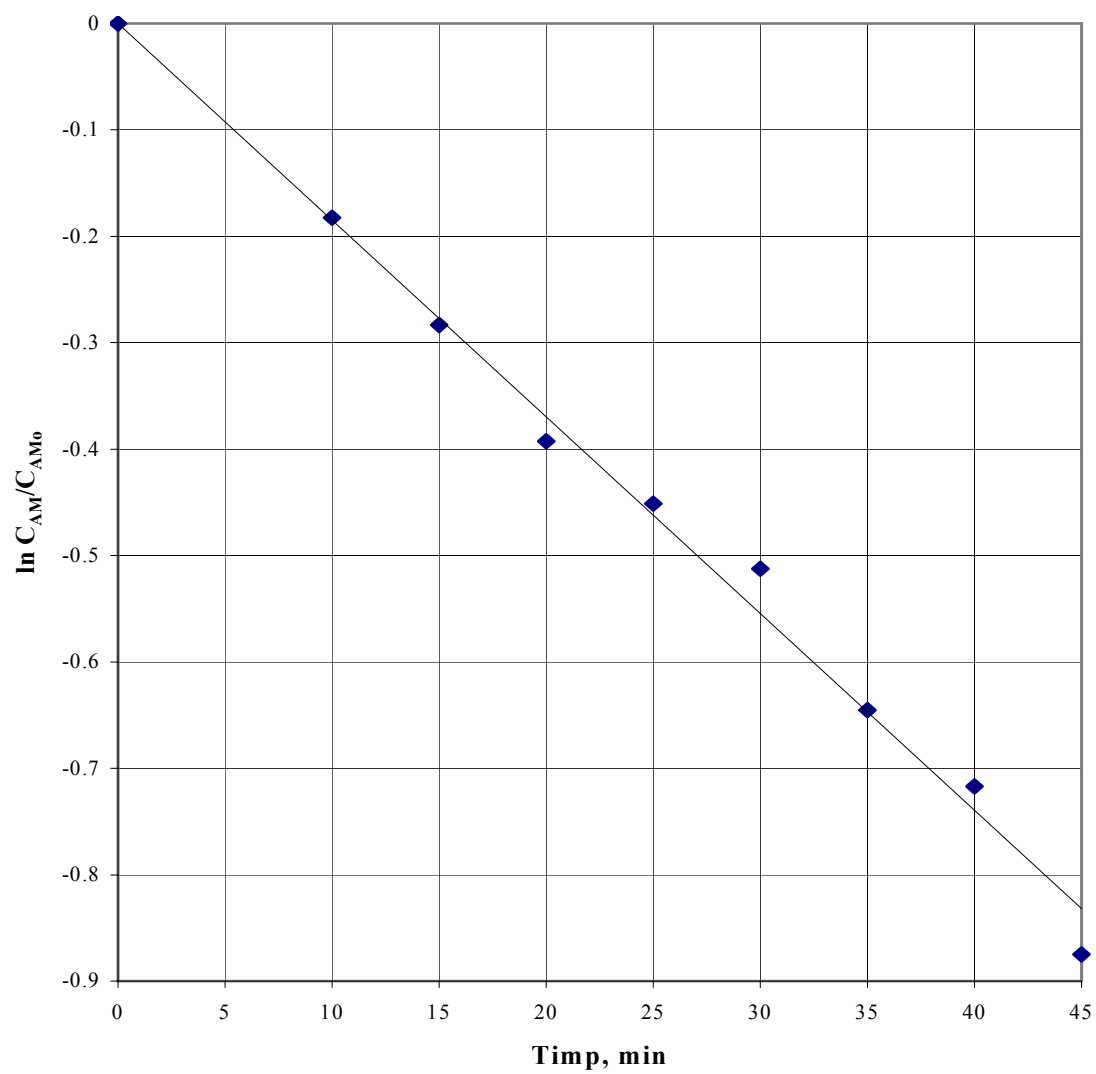


Fig 6.2 Determinarea grafică a constantei de viteză k' pentru primul set de date experimentale

Tabelul 6.2

Copolimerizare AM-AV

p=761,5 torr

solvent AV

Solutie	350 ml	densitate AV	0,933428571 g/cm ³
balon gol	140,0 g	0,1g peroxid de benzoil	
balon + AM	152,5 g	10,8 g AM	0,1101 moli AM
balon+AM+AV	479,2 g	326,7 g AV	3,7966 moli AV
balon+acid maleic	141,7 g	X _{AV} = 34,47	

Timp, min	Temperatura, ° C	Observații
0	73,15	Adăugat inițiator, reflux slab
3	73,15	Perioadă de inducție, amestec opalescent
6	73,10	Amestec opalescent
9	73,10	Reflux normal
12	73,08	Reacție evidentă
15	73,02	Amestec opac
18	72,95	“ “
21	72,90	“ “
24	72,84	“ “
27	72,78	“ “
30	72,74	Suspensie cu vâkozitate mare
33	72,72	
36	72,72	
40	72,72	Adăgare inhibitor 0,1g, răcire

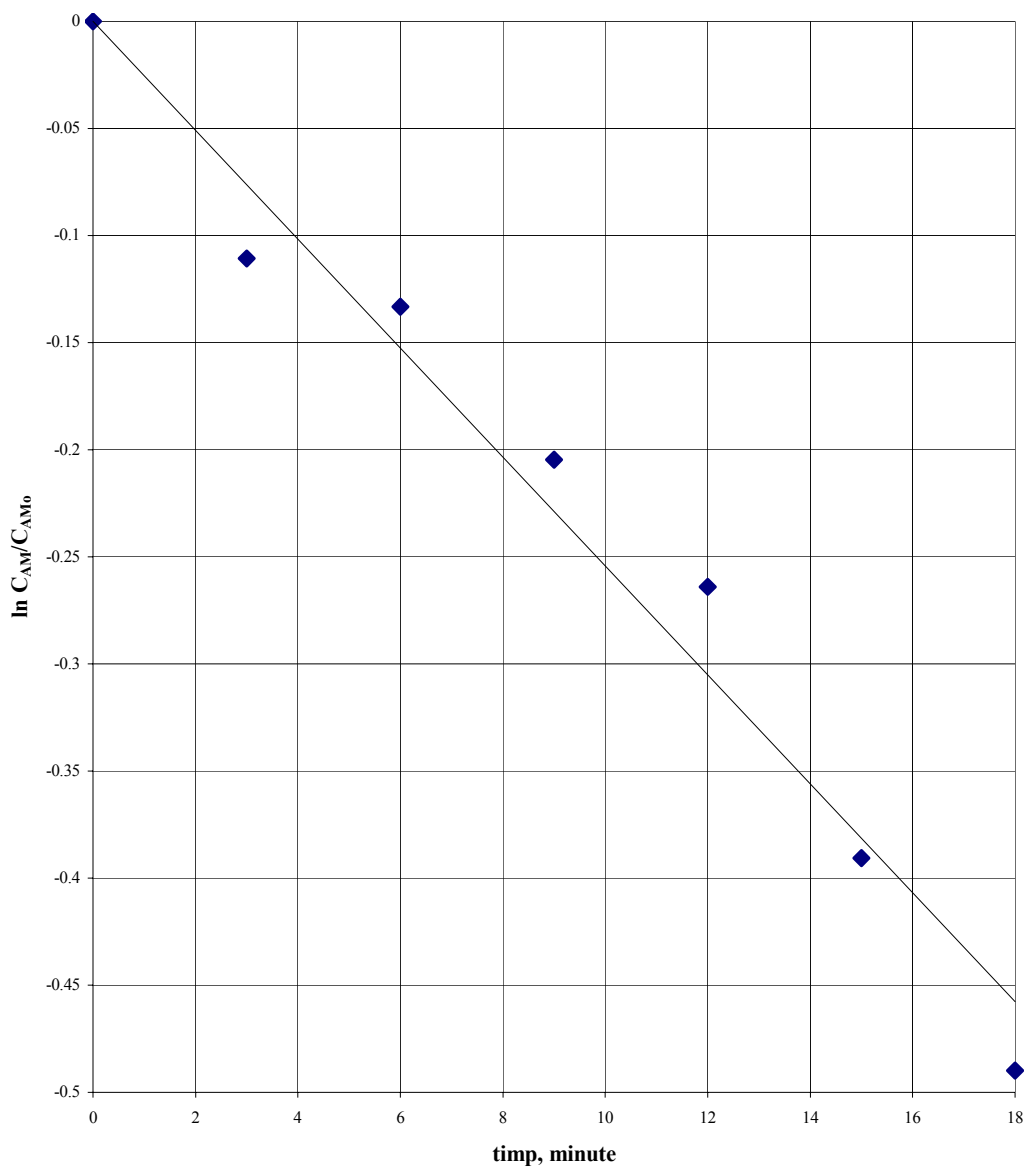


Fig. 6.3 Determinarea grafică a constantei de viteză k'

Tabelul 6.3

Copolimerizare AM - AV

presiune

750 mmHg

solvent AV

350 ml AV

balon gol 140,0 g 42,8 g AM 0,4357 moli AM

balon + AM 184,5 g 326,7 g AV 3,7997 moli AV

balon+AM+AV 511,2 g 0,1g peroxid de benzoil

balon+acid maleic rămas 141,7 g XAV = 8,72

Timp, min	Temperatura citită, °C	Temperatura reală, °C	Observații
	74,80	75,17	Fierbere
0	74,70	75,07	Adăugat 0,1 g peroxid de benzoil
5	74,70	75,07	Perioadă de inducție
10	74,65	75,02	Amestec opalescent
15	74,60	74,97	“ “
20	74,50	74,87	“ “
25	74,40	74,77	Reflux normal, reacție evidentă
30	74,30	74,67	
35	74,20	74,57	Amestec opac
40	74,10	74,47	“ “
45	74,00	74,37	“ “
50	73,90	74,27	“ “
55	73,80	74,17	“ “
60	73,75	74,12	“ “
65	73,70	74,07	“ “
70	73,65	74,02	“ “
75	73,60	73,97	“ “
80	73,58	73,95	Suspensie cu viscozitate mare
85	73,49	73,86	“ “ “
90	73,44	73,81	“ “ “
95	73,41	73,78	“ “ “
100	73,35	73,72	“ “ “
105	73,30	73,67	“ “ “
110	73,30	73,67	“ “ “
115	73,28	73,65	“ “ “
120	73,10	73,47	“ “ “
125	72,30	72,67	Adăugare inhibitor, răcire, n _D soluție limpezită 1,3930

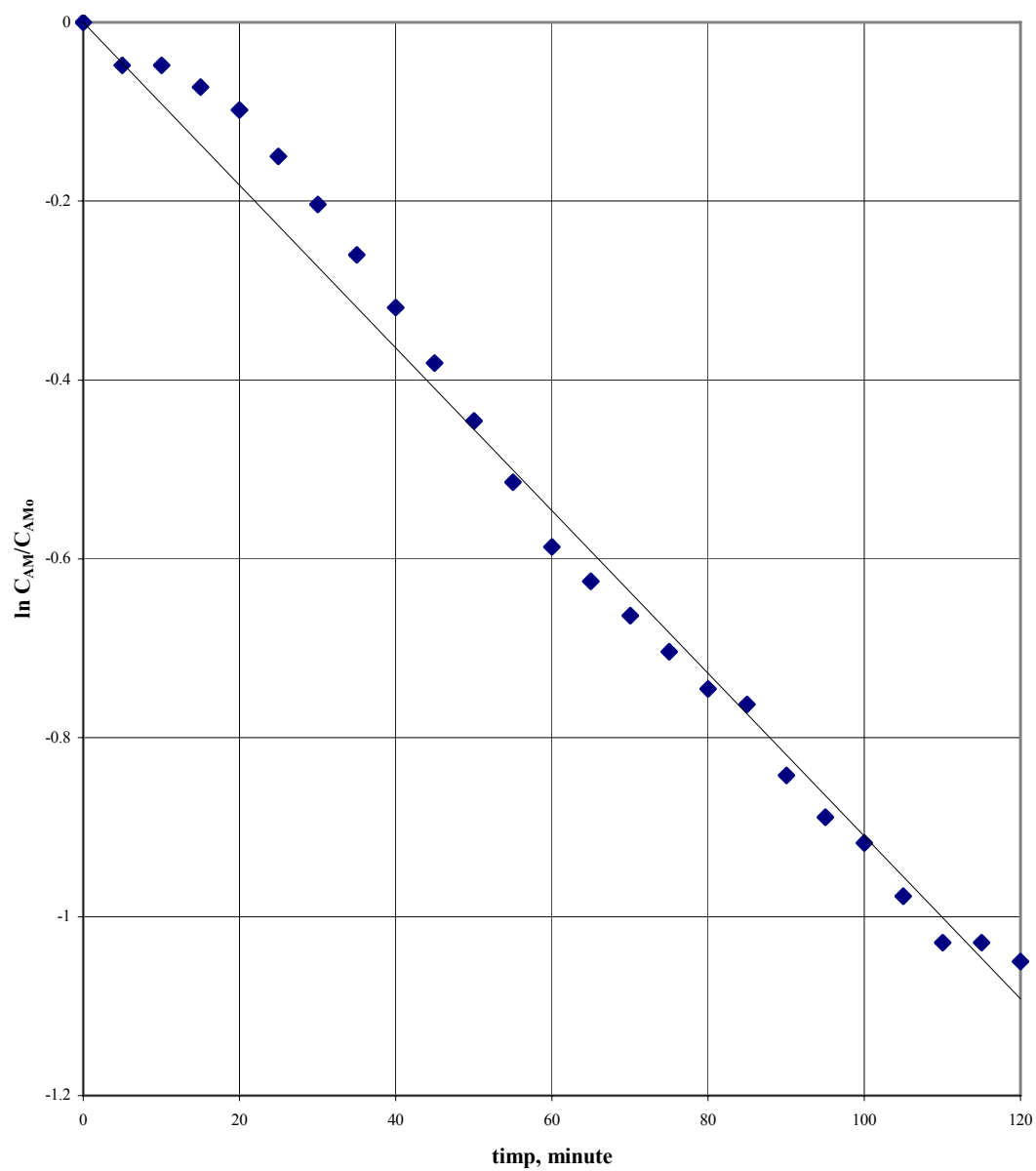


Fig 6.4 Determinarea grafică a constantei de viteză k'

Tabelul 6.4

Copolimerizare AM - AV

presiune 755 mmHg

solvent AV pentru AV $\frac{\Delta t}{\Delta p} = 0,037471^{\circ}\text{C} / \text{mmHg}$

balon gol	140,0 g		
balon + AM	167,9 g	25,1 g AM	0,2549 moli AM
balon+AM+AV	494,2 g	329,7 g AV	3,8315 moli AV
balon + acid maleic rămas	142,8 g	0,1 g peroxid de benzoil	
Volum inițial de soluție	356 ml	$X_{AV} = 18,18$	

Timp, min	Temperatura citită, °C	Temperatura reală, °C	Observații
0	73,80	73,99	Fierbere, reflux normal; adaugat 0,1g peroxid de benzoil
5	73,70	73,89	Perioadă de inducție
10	73,55	73,74	Amestec opalescent
15	73,50	73,69	“ “
20	73,45	73,64	Amestec opac
25	73,40	73,59	“ “
30	73,30	73,49	Reflux normal , reacție evidentă
35	73,25	73,44	
40	73,15	73,34	
45	73,02	73,21	
50	72,91	73,10	
55	72,50	72,69	Amestec viscozitate ridicată
60	72,45	72,64	
65	72,40	72,59	
70	72,38	72,57	
75	72,38	72,57	Adaugare inhibitor, răcire

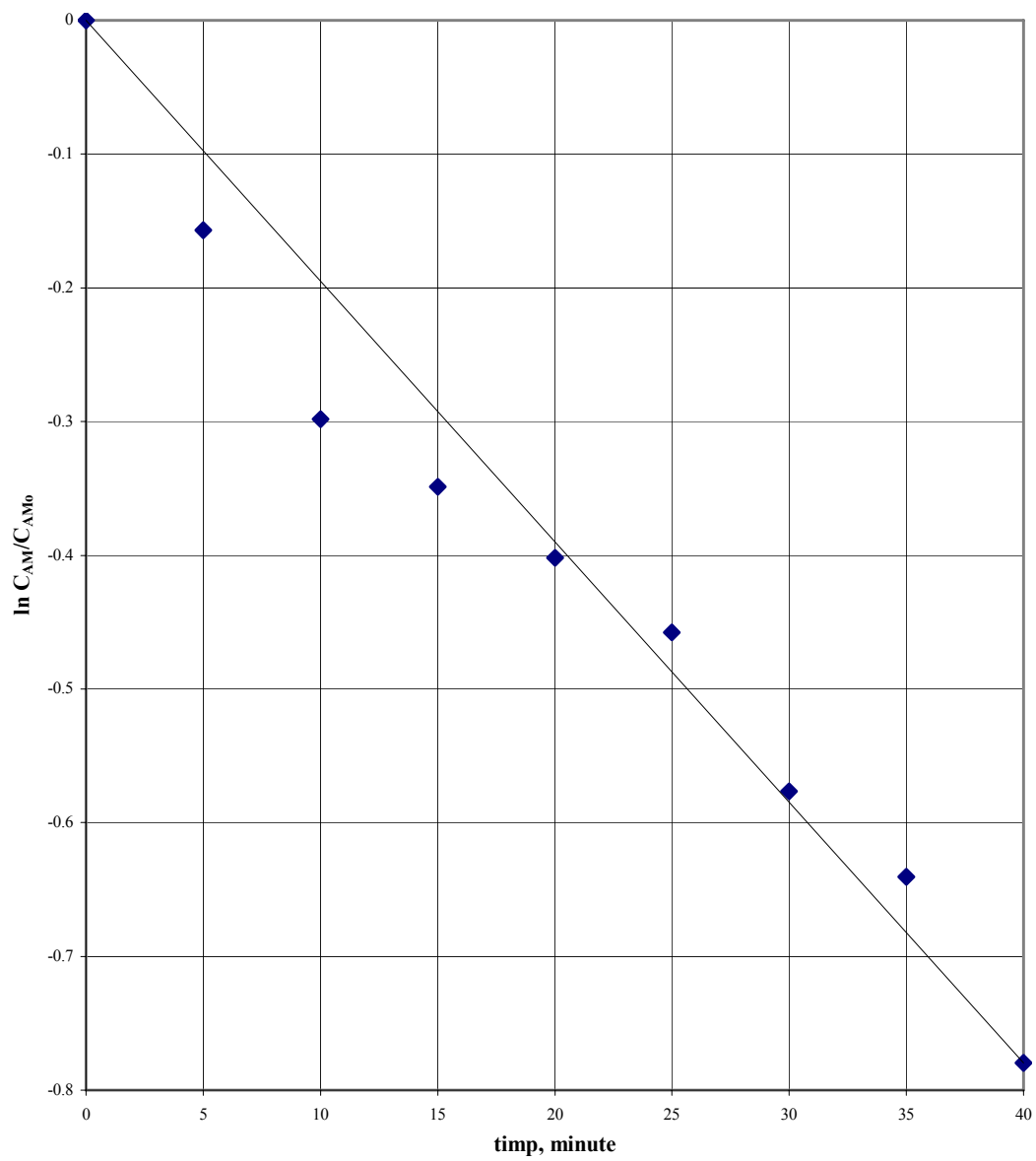


Fig 6.5 Determinarea grafică a constantei de viteză k'

Au fost făcute deci determinări experimentale pentru diferite rapoarte inițiale acetat de vinil: anhidridă maleică. Pentru fiecare din aceste experimente s-a determinat grafic constanta de viteză k' . S-a observat o creștere a constantei globale de reacție o dată cu mărirea concentrației de acetat de vinil în amestecul inițial de reacție, fapt în conformitate cu observațiile lui Caze și Loucheux [40] care au efectuat experiențe de copolimerizare ale sistemului acetat de vinil – anhidridă maleică utilizând ca solvent benzen sau acetonă la temperaturile de 60 și 70°C.

X_{AV0}	k', min^{-1}
8,72	0,0091
16,92	0,0183
20,83	0,0195
34,47	0,0236

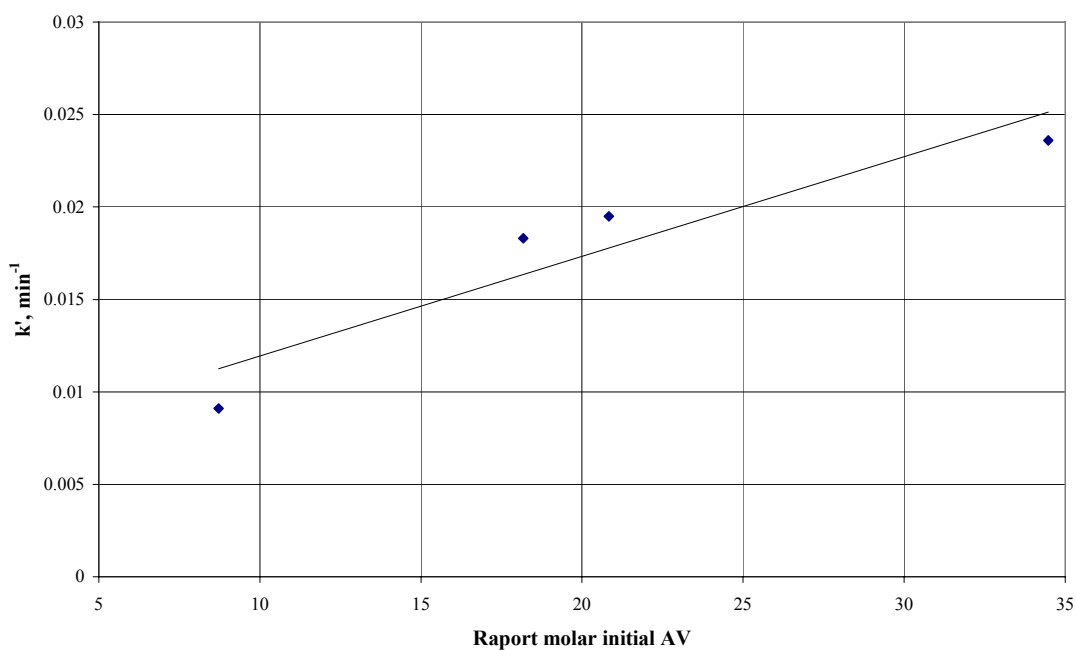


Fig. 6.6 Variația constantei globale a vitezei de copolimerizare cu raportul AV:AM în amestecul inițial de reacție

Pornind de la variația constantei globale de viteză cu concentrația inițială de anhidridă maleică s-a obținut o relație simplă care poate fi utilizată pentru determinarea vitezei inițiale de copolimerizare în funcție de concentrația anhidridei maleice.

$$k' = 0,0284 - 0,0159 \cdot C_{AMO}$$

S-a încercat determinarea unor constante cinetice și a vitezei de polimerizare. În acest scop s-a plecat de la mecanismul propus de Shirota și colab., prezentat în capitolul 4. În cazul când monomerii și complexul de transfer de sarcină sunt în competiție în diferite trepte ale copolimerizării, viteza de copolimerizare poate fi considerată ca o sumă a acestor contribuții:

$$v_P = \frac{k_{p21} \cdot v_i^{1/2}}{(2 \cdot k_{t22})^{1/2}} \cdot [AM] + \frac{k_{p2C} \cdot v_i^{1/2} \cdot K}{(2 \cdot k_{t22})^{1/2}} \cdot [AM] \cdot [AV]$$

Identificarea parametrilor cinetici k_{p21} și k_{p2C} s-a realizat prin adoptarea unui criteriu de corelare de tipul celor mai mici pătrate:

$$F = \sum_{j=1}^m (x_{\text{exp},j} - x_{\text{calc},j})^2 = \min \quad (6.6)$$

unde $x_{\text{exp},j}$ - reprezintă valoarea concentrațiilor de anhidridă maleică măsurate experimental

$x_{\text{calc},j}$ - sunt valorile estimate cu modelul propus

Minimizarea s-a făcut prin metoda aleatoare adaptivă propusă de Luus – Jaakola [56, 57]. Metoda, deși efectuează un număr mare de calcule, este potrivită pentru identificarea parametrilor cinetici deoarece este adecvată identificării optimului funcțiilor multimodale. Principiul metodei constă în identificarea zonelor unde funcția obiectiv are valori minime printr-o tehnică de explorare (extindere și contracție a domeniului de căutare), în etapa următoare făcându-se o rafinare a optimului.

Procedura testează la fiecare iterație, p puncte generate cu relația de recurență:

$$\begin{aligned} x^{k+1} &= x^k + \theta^T \cdot r^k, \\ r^{k+1} &= r^k (1 - \varepsilon), \\ r^0 &= \lambda^T (x_{\text{max}} - x_{\text{min}}), \quad k = 0, 1, \dots, (\text{iterația}) \end{aligned} \quad (6.7)$$

După selectarea punctului de valoare minimă a funcției se procedează la o restrângere iterativă a domeniului de căutare. În aceste relații θ este o matrice diagonală cu numere aleatoare, uniform repartizate în intervalul $[-1, 1]$, r^k este vectorul zonelor de căutare în iterația k , contractabil cu ajutorul unui scalar ε , iar λ este vectorul ce definește și reglează mărimea regiunii inițiale de căutare pentru fiecare variabilă în parte.

Metoda cere:

- valori inițiale pentru raza domeniului de căutare (se ajustează pe parcurs)
- domeniul de căutare permis
- valori de start pentru variabile
- numărul de iterații total și numărul de iterații în extinderile și contracțiile domeniului

Problema de identificare a parametrilor are de regulă mai multe soluții deoarece parametrii cinetici sunt interdependenți. Pentru a mări siguranța valorilor finale trebuie ca în stabilirea domeniului de căutare să se dispună de informații practice, eventual date experimentale. Pentru a reduce nesiguranța în identificarea parametrilor atunci când nu se dispune de suficiente informații, se ia în considerare un singur parametru cu relevanță practică.

În cazul de față concentrațiile molare ale acetatului de vinil și anhidridei maleice au fost obținute din date experimentale, iar pentru constantele vitezelor de reacție au fost utilizate următoarele valori:

-constanta de echilibru pentru formarea complexului de transfer de sarcină

$$K = 0,06 \text{ l/mol}, [40]$$

-constanta de terminare a acetatului de vinil

$k_{t22} = 200 \cdot 10^6 \text{ l / mol}\cdot\text{s}$, pornind de la valoarea găsită în literatură [49] pentru temperatura de 50°C , $k_{t22} = 116,8 \cdot 10^6 \text{ l / mol}\cdot\text{s}$.

Viteza de inițiere s-a calculat pentru temperatura de 80°C utilizând pentru constanta de viteză a vitezei de scindare a peroxidului de benzoil expresia [49]:

$$k_s = 1,2 \cdot 10^{13} \cdot \exp\left(\frac{-120500}{R \cdot T}\right)$$

și factorul de eficacitate $f = 0,6$.

Valorile constantelor cunoscute în literatură diferă de la un autor la altul, depind de metoda experimentală folosită și sunt deseori contradictorii. În consecință, trebuie reținut ordinul de mărime al coeficienților de viteză.

Cu ajutorul programului prezentat în Anexa II s-au obținut valorile:

$$k_{p21} = 127 \text{ l/mol}\cdot\text{s}$$

$$k_{p2C} = 3,46 \cdot 10^3 \text{ l/mol}\cdot\text{s}$$

Din experimentele efectuate, în câteva cazuri s-a constatat că, la o avansare importantă a reacției de copolimerizare precipitantă, când concentrația particulelor solide în diluant devine mare și consistența suspensiei frânează agitarea, apare fenomenul ambalării, cu împrăștierea lichidului prin refrigerent la o ușoară mărire a turației agitatorului. Rezultă că particulele formate au inclus mulți radicali liberi (complexi de transfer de sarcină), la care accesul monomerilor devine greoi, încât, prin mărirea turației, aceștia apar brusc disponibilipentru reacție care decurge exploziv chiar la un grad avansat de transformare (concentrație redusă de anhidridă maleică). În plus, acest efect de ecranare al centrilor activi, la concentrații mari de suspensie, poate explica și creșterea constantei aparente de viteză cu creșterea diluției de acetat de vinil în anhidridă maleică.

Au fost făcute deci determinări experimentale pentru diferite rapoarte inițiale acetat de vinil: anhidridă maleică. Pentru fiecare din aceste experimente s-a determinat grafic constanta de viteză k' . S-a observat o creștere a constantei globale de reacție o dată cu mărirea concentrației de acetat de vinil în amestecul inițial de reacție, fapt în conformitate cu observațiile lui Caze și Loucheux [46] care au efectuat experiențe de copolimerizare ale sistemului acetat de vinil – anhidridă maleică utilizând ca solvent benzen sau acetonă la temperaturile de 60 și 70°C.

X_{AV0}	k', min^{-1}
8,72	0,0091
15,03	0,0183
17,31	0,0195
34,47	0,0236

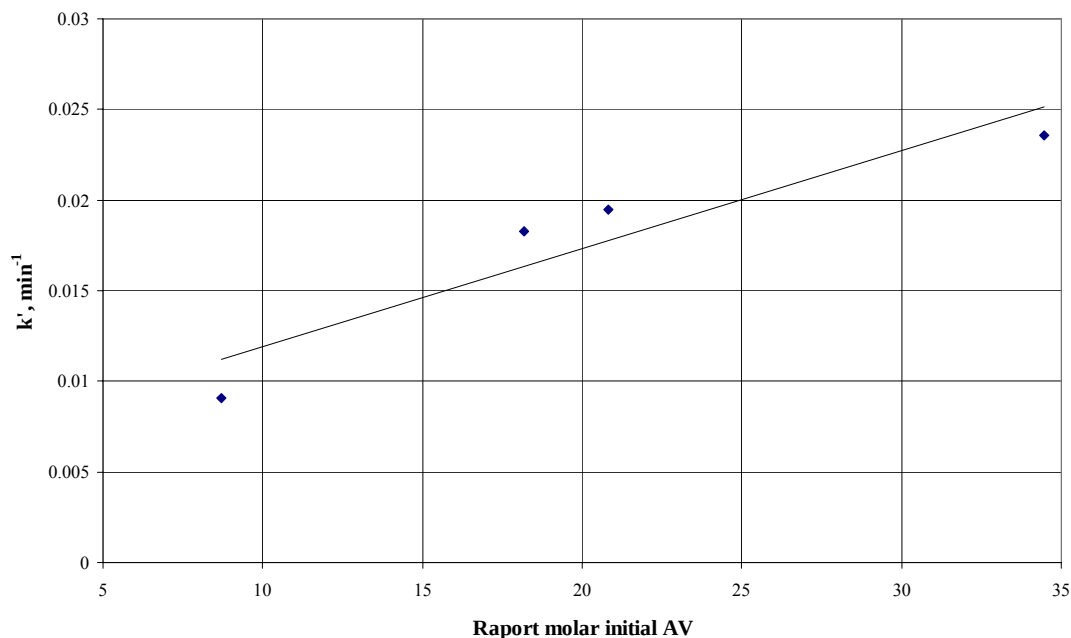


Fig. 6.10 Variația constantei globale a vitezei de copolimerizare cu raportul AV:AM în amestecul inițial de reacție

Pornind de la variația constantei globale de viteză cu concentrația inițială de anhidridă maleică s-a obținut o relație simplă care poate fi utilizată pentru determinarea

vitezei inițiale de copolimerizare în funcție de concentrația anhidridei maleice, rezultat util pentru proiectare și pentru conducerea procesului.

$$k' = 0,0284 - 0,0159 \cdot [AM]_0$$

S-a încercat determinarea unor constante cinetice particulare precum și a vitezei de polimerizare. În acest scop s-a plecat de la mecanismul propus de Shirota și colab., prezentat în capitolul 4. În cazul când monomerii și complexul de transfer de sarcină sunt în competiție în diferite trepte ale copolimerizării, viteza de copolimerizare poate fi considerată ca o sumă a acestor contribuții:

$$v_P = \frac{k_{p21} \cdot v_i^{1/2}}{(2 \cdot k_{t22})^{1/2}} \cdot [AM] + \frac{k_{p2C} \cdot v_i^{1/2} \cdot K}{(2 \cdot k_{t22})^{1/2}} \cdot [AM] \cdot [AV] \quad (6.16)$$

Identificarea parametrilor cinetici k_{p21} și k_{p2C} s-a realizat prin adoptarea unui criteriu de corelare de tipul celor mai mici pătrate:

$$F = \sum_{j=1}^m (x_{exp,j} - x_{calc,j})^2 = \min \quad (6.17)$$

unde $x_{exp,j}$ - reprezintă valoarea concentrațiilor de anhidridă maleică măsurate experimental

$x_{calc,j}$ - sunt valorile estimate cu modelul propus

Minimizarea s-a făcut prin metoda aleatoare adaptivă propusă de Luus – Jaakola [65, 66]. Metoda, deși efectuează un număr mare de calcule, este potrivită pentru identificarea parametrilor cinetici deoarece este adecvată identificării optimului funcțiilor multimodale. Principiul metodei constă în identificarea zonelor unde funcția obiectiv are valori minime printr-o tehnică de explorare (extindere și contracție a domeniului de căutare), în etapa următoare făcându-se o rafinare a optimului.

Procedura testează la fiecare iterație, p puncte generate cu relația de recurență:

$$\begin{aligned} x^{k+1} &= x^k + \theta^T \cdot r^k, \\ r^{k+1} &= r^k (1 - \varepsilon), \\ r^0 &= \lambda^T (x_{\max} - x_{\min}), \quad k = 0, 1, \dots, (\text{iterația}) \end{aligned} \quad (6.18)$$

După selectarea punctului de valoare minimă a funcției se procedează la o restrângere iterativă a domeniului de căutare. În aceste relații θ este o matrice diagonală

cu numere aleatoare, uniform repartizate în intervalul $[-1, 1]$, r^k este vectorul zonelor de căutare în iterația k , contractabil cu ajutorul unui scalar ε , iar λ este vectorul ce definește și reglează mărimea regiunii inițiale de căutare pentru fiecare variabilă în parte.

Metoda cere:

- valori inițiale pentru raza domeniului de căutare (se ajustează pe parcurs)
- domeniul de căutare permis
- valori de start pentru variabile
- numărul de iterații total și numărul de iterații în extinderile și contracțiile domeniului

Problema de identificare a parametrilor are de regulă mai multe soluții deoarece parametrii cinetici sunt interdependenți. Pentru a mări siguranța valorilor finale trebuie ca, în stabilirea domeniului de căutare, să se dispună de informații practice, eventual date experimentale. Pentru a reduce nesiguranța în identificarea parametrilor atunci când nu se dispune de suficiente informații, se ia în considerare un singur parametru cu relevanță practică.

În cazul de față concentrațiile molare ale acetatului de vinil și anhidridei maleice au fost obținute din date experimentale, iar pentru constantele vitezelor de reacție au fost utilizate următoarele valori:

-constanta de echilibru pentru formarea complexului de transfer de sarcină

$$K = 0,06 \text{ l/mol}, [46]$$

-constanta de întrerupere pentru acetatul de vinil

$k_{t22} = 200 \cdot 10^6 \text{ l / mol}\cdot\text{s}$, pornind de la valoarea găsită în literatură [57] pentru temperatura de 50°C , $k_{t22} = 116,8 \cdot 10^6 \text{ l / mol}\cdot\text{s}$ și având în vedere faptul că reacțiile au fost conduse la mai mult de $72,5^\circ\text{C}$.

Viteza de inițiere s-a calculat pentru temperatura de 80°C utilizând pentru constanta de viteză a vitezei de scindare a peroxidului de benzoil expresia [57]:

$$k_s = 1,2 \cdot 10^{13} \cdot \exp\left(\frac{-120500}{R \cdot T}\right)$$

și factorul de eficacitate $f = 0,6$ valoare uzuală pentru peroxizi.

Valorile constantelor cunoscute în literatură diferă de la un autor la altul, depind de metoda experimentală folosită și sunt deseori contradictorii. În consecință, trebuie reținut ordinul de mărime al coeficienților de viteză.

Cu ajutorul programului prezentat în Anexa II s-au obținut valorile:

$$k_{p21} = 127 \text{ l/mol}\cdot\text{s}$$

$$k_{p2C} = 3,46 \cdot 10^3 \text{ l/mol}\cdot\text{s}$$

Valorile obținute sunt cu totul aproximative, încât constantele globale de viteză rămân mai sigure și mai utile în scopuri practice

Din experimentele efectuate, în câteva cazuri s-a constatat că, la o avansare importantă a reacției de copolimerizare precipitantă, când concentrația particulelor solide în diluant devine mare și consistența suspensiei frânează agitarea, apare fenomenul ambalării, cu împrăștierea lichidului prin refrigerent, la o ușoară mărire a turației agitatorului. Rezultă că particulele formate au inclus mulți centrii activi (radicali liberi, complecși de transfer de sarcină), la care accesul monomerilor devine greoi și reacția este controlată difuziv încât, prin mărirea turației, aceștia apar brusc disponibili pentru reacție care decurge autoaccelerat chiar la un grad avansat de transformare (concentrație redusă de monomeri). În plus, acest efect de ecranare a activității centrilor activi, prin ocluzionare în masa de reacție poate explica și creșterea constantei aparente de viteză cu creșterea diluției de acetat de vinil în anhidridă maleică.

6.2.3 Determinări experimentale pentru procedeul semicontinuu

Amestecul inițial de monomeri a fost preparat separat și introdus în balonul de reacție. S-au făcut determinări pentru diferite rapoarte molare acetat de vinil – anhidridă maleică, la rapoarte molare de 24:1 până la 34:1. Soluția preparată pentru adăugarea treptată este mult mai concentrată, raportul molar al acetatului de vinil fiind cuprins între 5,5 și 6.

Când amestecul de reacție a ajuns la fierbere, în condiții staționare, a fost citită temperatura și a fost luată o probă din amestec, cu ajutorul unei pipete introduse prin refrigerent. S-au introdus apoi 0,1 g peroxid de benzoil. După o scurtă perioadă de inducție (aproximativ două minute), se declanșază procesul de polimerizare. S-a încercat păstrarea constantă a compoziției din vas prin adăugarea, dintr-o biuretă, a soluției concentrate de anhidridă maleică în acetat de vinil, în așa fel încât temperatura de fierbere a amestecului din vas să varieze cât mai puțin. Reacția s-a desfășurat sub agitare continuă și reflux constant. Periodic s-a citit temperatura de fierbere a lichidului din balon și au fost prelevate probe din amestecul de reacție, pentru verificarea compoziției amestecului de reacție prin analiză refractometrică.

Reacția este oprită prin adăugare de inhibitor și răcire bruscă în momentul în care concentrația mare de copolimer în suspensie îngreunează agitarea. Amestecul de monomeri și copolimer a fost filtrat, concentrația lichidului separat a fost determinată refractometric iar copolimerul pulverulent obținut a fost spălat cu acetat de vinil pentru îndepărtarea anhidridei maleice nereacționate. A fost apoi uscat la temperatura de 40 °C și analizat.

Datele experimentale pentru două din experiențele efectuate sunt prezentate în tabelele 6.5 și 6.6.

Tabelul 6.5

Copolimerizare AM – AV

presiune 752 mmHg

diluant AV

$$\text{pentru AV: } \frac{\Delta t}{\Delta p} = 0,037 \text{ }^{\circ}\text{C} / \text{mmHg}$$

Soluție inițială

balon gol	123,0	g		
balon+AV	442,5	g	319,5 g AV	3,713 moli AV
balon+AV+AM	456,25	g	13,75 g AM	0,1402 moli AM
$n_D = 1,3956$	$X_{AV0} = 26,48$			

Soluție adăugată

preparat 100 ml în balon cotat

balon gol	48,0	g	79,2 g AV	0,921 moli AV
balon+AM	63,0	g	15,0 g AM	0,153 moli AM
balon+AV+AM	142,2	g	densitate 0,9425 g/cm ³ .	

$$X_{AV} = 6,01$$

Timp, min	Temperatura °C (760 torr)	x_{AM} din temperatura de fierbere	n_D^{25}	x_{AM} din indicele de refracție	Volum soluție adăugată, cm ³	Observații
0						Încălzire
3	72,7					Agitare
4	73,2					0,1 g peroxid de benzoil
6	73,3	0,029				Refluxul spală inițiatorul, începutul reacției
8	73,4	0,033	1,3952	0,036	1,5	
10	73,4	0,033			4,4	Amestec opalescent
12	73,4	0,033			7,7	
15	73,4	0,033			10,8	
18	73,4	0,033			14,0	
21	73,3	0,029			17,3	
24	73,3	0,029	1,949	0,032	21,2	
27	73,3	0,029			25,2	
30	73,2	0,025			29,0	
33	73,1	0,022			32,0	Reglat debit
36	73,1	0,022	1,3943	0,024	37,5	
39	73,1	0,022			42,7	Reglat debit, mărit turația
44	73,1	0,022			49,0	
46	73,0	0,018	1,3938	0,016	50,6	
48	73,0	0,018			56,6	
51	73,0	0,018			61,8	
54	72,9	0,014			67,6	
58	72,9	0,014	1,3932	0,008	72,5	Adăugare inhibitor, răcire

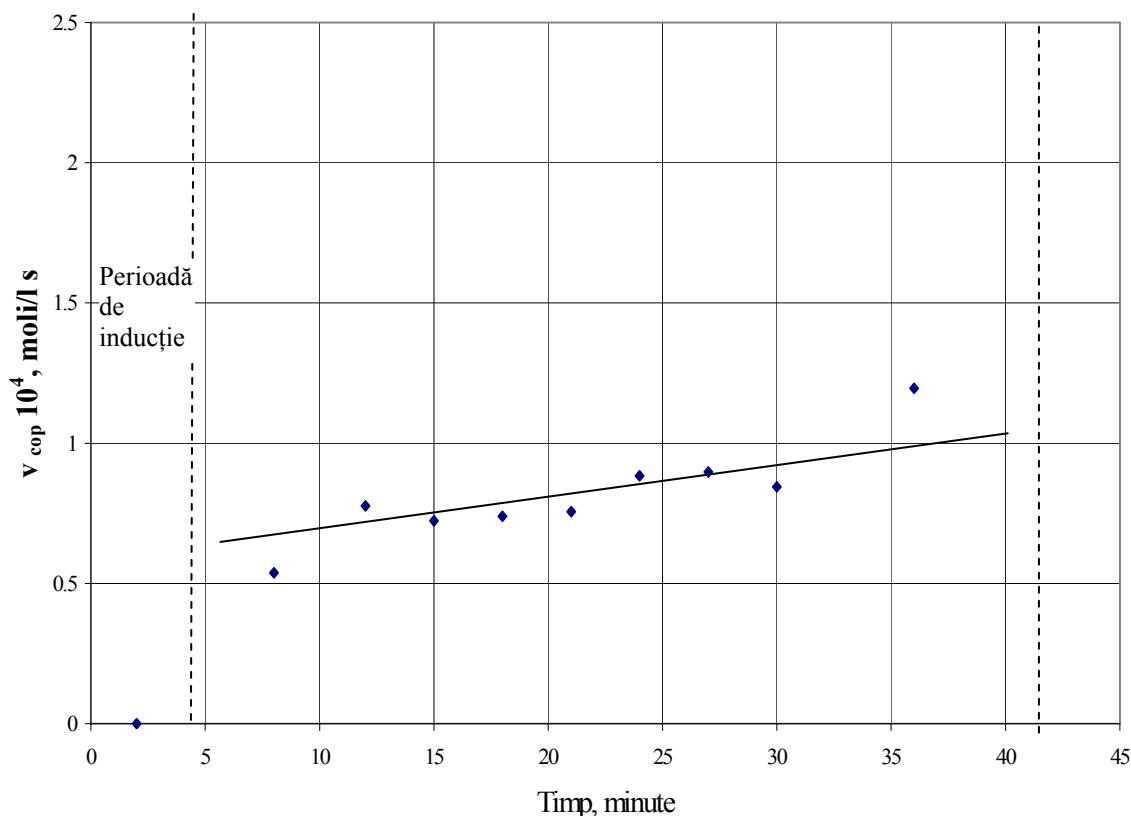


Fig.6. 11 Variația în timp a vitezei de copolimerizare

Se poate constata că, după o perioadă de inducție, viteza de copolimerizare crește aproximativ constant. Variațiile observate sunt datorate reglării manuale a vitezei de picurare a soluției de adaos. În momentul în care viscozitatea amestecului de reacție crește foarte mult, reacția devine greu de controlat și trebuie stopată prin adăugare de inhibitor și răcire, cu menținerea unei agitări energice.

În general, urmărirea variației vitezei de reacție în timp, prin prisma debitului de soluție mai concentrată adăugat, conduce la valori foarte aproximative deoarece:

- chiar la $X_{Av0} \sim 6$, (concentrație apropiată de cea de saturație), se adaugă un exces mare de acetat de vinil față de debitul reacționat;
- volumul amestecului de reacție crește în timp în mod greu controlabil, datorită apariției acetatului de vinil în exces, formării copolimerului cu densitate mai mare decât cea a amestecului din care se formează și oricum este variabil în intervalul de timp dintre două citiri succesive;

- debitul de adaos crește în timp și datorită diluării cu acetat de vinil al cărui exces crește continuu chiar dacă o parte din adaos se consumă prin reacție.

Tabelul 6.6

Copolimerizare AM – AV

presiune 766 mmHg

diluant AV

$$\text{pentru AV : } \frac{\Delta t}{\Delta p} = 0,037 \text{ }^{\circ}\text{C} / \text{mmHg}$$

Soluție inițială

balon gol	140 g		
balon + AM	150,5 g	10,5 g AM	0,1071 moli AM
balon+AM+AV	471 g	320,5 g AV	3,7246 moli AV
$X_{AV0} = 34,78$			

Soluție adăugată

balon gol	48,2 g		
balon + AM	64,5 g	16,3 g AM	0,1662 moli AM
balon+AM+AV	144 g	79,5 g AV	0,9239 moli AV
$X_{AV} = 5,56$			

t _{imp} , min	Temperatura °C (760 torr)	x _{AM} din temperatura de fierbere	n _D ²⁵	x _{AM} din indicele de refracție	Volum soluție adăugată, cm ³	Observații
0	72,98	0,013			0	Agitare, reflux normal
3	72,98	0,013			0	Adăugare peroxid de benzoil 0,1g
4,5	72,98	0,013	1,3940	0,019	0	Amestec opalescent, începere picurare
6	72,98	0,013			1	Intrare în
9	72,86	0,009			3,1	regim
12	72,86	0,009	1,3934	0,011	5,7	
15	72,80	0,007			8,6	
18	72,80	0,007			11,8	
21	72,80	0,007	1,3930	0,006	15,6	
24	72,80	0,007			19,9	
26	72,80	0,007			24,2	
28	72,80	0,007			29,1	
30	72,80	0,007	1,3927	0,002	36,8	Adăugare inhibitor, răcire

Se observă că, pentru a se menține constantă temperatura amestecului de reacție, a fost necesară adăugarea unor volume din ce în ce mai mari de soluție de monomeri, ceea ce ar indica o creștere a vitezei de reacție o dată cu creșterea concentrației de polimer în suspensia formată.

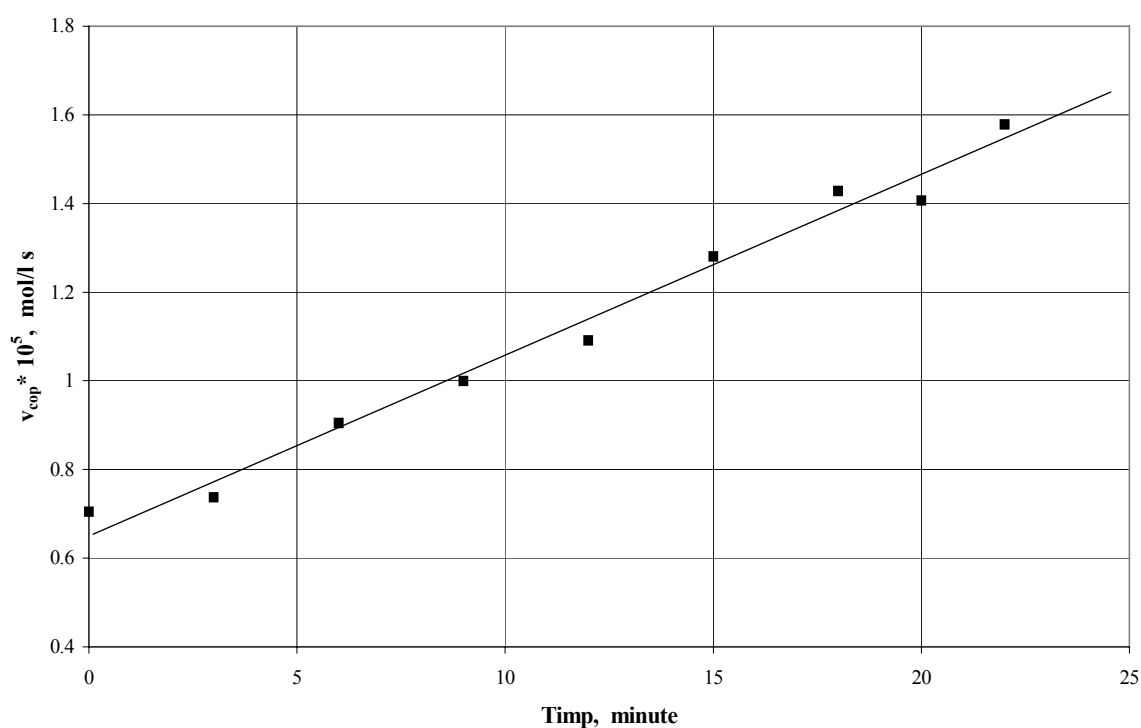


Fig.6.12 Variația în timp a vitezei de copolimerizare

Se poate constata că, pentru un interval de timp semnificativ, s-a reușit menținerea unei compoziții constante a amestecului de reacție, fapt reflectat prin temperatura aproximativ constantă. Din cauza imposibilității separării și îndepărtării copolimerului format în decursul reacției, în procedeul discontinuu, viscozitatea amestecului eterogen a crescut, conducând la un control difuzional al reacției.