

## CONCLUZII GENERALE

Obiectivul principal al prezentei lucrări constă în utilizarea datelor de echilibru lichid - vapori, determinate în condiții izobare, la conducerea unei reacții de copolimerizare, în vederea obținerii de copolimeri cu compoziție uniformă.

Pentru realizarea acestui obiectiv s-a pornit de la faptul că temperatura de echilibru, parametru măsurabil și reglabil automat cu precizie avansată, reflectă, în cazul amestecurilor binare în condiții izobare, în mod biunivoc, compoziția unui sistem. Cum în procesele chimice obișnuite intervin amestecuri policomponente, se impune folosirea mai multor temperaturi de echilibru ca indicatori analitici, care conduc în final la posibilitatea calculului și reglării compoziției în secțiunea de reacție a instalației, formată dintr-un reactor cu amestecare cuplat cu o coloană de rectificare.

Conducerea procesului de copolimerizare binară precipitantă necesită date de echilibru lichid – vapori pentru sistemul ternar format din cei doi monomeri și un diluant, nesolvent pentru copolimerul în formare cât și pentru binarele amestecului de reacție. În cazul concret al copolimerizării acetatului de vinil cu anhidridă maleică în soluție de benzen, unul din monomeri, anhidrida maleică, poate fi considerat practic nevolatil, fapt verificat experimental, iar copolimerul format este total insolubil în amestecul de reacție.

Prin această simplificare, pentru calculul coloanei de rectificare asociate reactorului de copolimerizare și pentru conducerea procesului vor fi necesare date de echilibru lichid – vapori doar pentru binarele celor trei componenți și ternarul acestora în condiții izobare, sisteme pentru care, până în prezent, nu s-au publicat date în literatură, cu excepția binarului acetat de vinil – anhidridă maleică.

Contribuțiile aduse în prezenta lucrare sunt enumerate în cele ce urmează.

- Pentru determinarea compozițiilor amestecurilor binare s-a folosit metoda refractometrică, prin construirea unor diagrame de etalonare,  $n_D^{25} = f(x)$ , bazate pe măsurători făcute pe amestecuri de concentrații cunoscute. S-au realizat astfel de

diagrame pentru amestecurile acetat de vinil – benzen și acetat de vinil –anhidridă maleică.

- Pentru determinarea temperaturilor de fierbere la amestecul acetat de vinil – anhidridă maleică, benzen - anhidridă maleică și a unor amestecuri ternare formate din acetat de vinil, anhidridă maleică și benzen, s-a utilizat o instalație simplă de laborator, construită în acest scop. Copolimerizarea anhidridei maleice cu acetatul de vinil poate fi condusă fie într-un exces de acetat de vinil, deasemenea nesolvent pentru copolimerul rezultat, fie în benzen ca diluant. Deoarece în procesul de copolimerizare se folosesc soluții diluate de anhidridă maleică în acetat de vinil și respectiv a acestor monomeri în benzen, datele de echilibru au fost determinate la concentrații relativ mici de anhidridă maleică în exces de acetat de vinil, în exces de benzen și în amestec de acetat cu benzen (până la 20% molar anhidridă maleică).
- Deoarece presiunea influențează hotărâtor temperatura de echilibru, s-a pus problema găsirii unor metode de corelare a datelor de echilibru care să permită neglijarea unor variații mici ale presiunii atmosferice în sistem ( $\pm 20$  mmHg). În acest scop s-a apelat la metoda algebrică, avînd avantajul că este mult mai simplă decât metoda coeficienților de activitate și presupune folosirea diferențelor de temperatură dintre cea a amestecului și a unuia dintre componenții acestuia, diferențe neafectate de variații mici ale presiunii. Metoda algebrică de corelare a compozițiilor de echilibru a fost completată cu o ecuație empirică simplă pentru calculul curbelor de fierbere în diagramele echilibrelor izobare. Calculul celor două tipuri de curbe din diagrama de fierbere prin ecuații distincte evită utilizarea presiunilor de vapori ale componentelor pure și aproximațiile succesive implicate de metodele utilizate în prezent, cu folosirea unor ecuații pentru calculul coeficienților de activitate.
- În lucrarea de față s-au obținut date de echilibru lichid - vapori complete pentru sistemul acetat de vinil – benzen într-un aparat de concepție originală. Aparatul constă din două unități de echilibru interconectate, fiecare unitate avînd o construcție cu pompă Cottrell care permite recircularea ambelor faze, lichidul și vaporii condensati. Interconectarea unităților permite fie realizarea simultană a două determinări complete de echilibru, fie, pentru amestecuri ca cele utilizate, polimerizabile incipient în timp, primenirea continuă a amestecului din una dintre

unități, în care nu ajunge și polimerul (care se acumulează în cealaltă unitate). Evident, în asemenea cazuri, doar prima unitate oferă date corecte de echilibru.

- Aparatul descris în lucrare și metodele de corelare menționate au fost folosite la determinarea și corelarea datelor de echilibru ale sistemului acetat de vinil - benzen.
- Pentru binarul acetat de vinil – benzen, datelor experimentale de echilibru lichid – vapori li s-a aplicat testarea termodinamică.
- S-au determinat experimental temperaturile de fierbere pentru amestecuri ternare formate din acetat de vinil, anhidridă maleică și benzen și s-au obținut ecuații pentru corelarea acestor date.
- Diagrama ternară obținută conținând izoterme de echilibru a fost asociată cu diagrama de fierbere a amestecului acetat de vinil – benzen pentru a obține o diagramă de operare a procedeului de copolimerizare folosind ca diluant benzenul.
- S-au propus atât o metodă grafică cât și un algoritm de calcul pentru determinarea compoziției amestecului de reacție pe baza a două temperaturi măsurate în instalație, una direct în amestecul de reacție și alta la baza coloanei de rectificare. Instalația permite conducerea procesului fie cu adaos de componentă mai activă la copolimerizare (anhidrida maleică) fie prin eliminarea componentei mai puțin active (acetatul de vinil) ca distilat, folosind și alte temperaturi măsurate în coloana de rectificare.
- S-au realizat copolimerizări sistematice ale sistemului acetat de vinil–anhidridă maleică utilizând ca diluant chiar acetatul de vinil (procedeul “bloc – soluție – suspensie”) atât în regim discontinuu cât și semi – continuu, prin adăugarea unei soluții de monomeri cu debite și concentrații care să asigure o compoziție constantă a amestecului de reacție, compoziție controlată cu ajutorul temperaturii de fierbere a amestecului. În acest scop s-a construit o instalație de laborator formată dintr-un balon prevăzut cu refrigerent și agitare, încălzit pe baie de apă. Balonul este prevăzut cu posibilitatea de a adăuga soluție de monomeri dintr-o biuretă și de a preleva probe din amestecul de reacție.
- S-au determinat constante globale ale vitezei de reacție folosindu-se două modele cinetice.

- S-a elaborat un program de calcul cu ajutorul căruia s-au determinat constantele de propagare a reacției de copolimerizare între cei doi monomeri și între un monomer și complexul de transfer de sarcină, bazat pe minimizarea unei funcții obiectiv constituită din suma pătratelor diferențelor dintre concentrațiile amestecului de reacție obținute experimental și cele obținute utilizând un model cinetic propus în literatură.
- S-au realizat de asemenea copolimerizări ale sistemului acetat de vinil – anhidridă maleică utilizând ca diluant benzenul (procedeul “soluție – suspensie”).

În acest scop a fost construită o instalație experimentală originală formată dintr-un balon cu patru gâturi, la care s-a atașat o coloană de rectificare având umplutură din inele de sticlă mățuită. Balonul este prevăzut cu un agitator având turație reglabilă, cu un termometru cu mercur imersat în lichid și cu un dispozitiv original pentru prelevarea probelor. Coloana este prevăzută cu două mantale, pentru compensarea transferului termic spre exterior, cea interioară fiind înfășurată cu o rezistență de încălzire prin care trece un curent de intensitate reglabilă. La vârful coloanei se află un cap de distilare care permite reglarea refluxului. Debitul de reflux total poate fi menținut constant cu ajutorul a două numărătoare de picături, la baza și la vârful coloanei. Coloana este prevăzută și ea cu posibilitatea de a preleva probe de la baza și de la vârful ei, în vederea determinării concentrațiilor în coloană în acele puncte. De asemenea, în două puncte și anume imediat sub și deasupra stratului de umplutură, au fost montate pâlnii gradate pentru adăugarea unor amestecuri de monomeri.

- Determinările experimentale au fost realizate atât în regim discontinuu cât și cu adăugarea unei soluții de monomeri în benzen, ceea ce a asigurat o compoziție constantă a amestecului de reacție. S-a demonstrat posibilitatea menținerii constante a compoziției substratului prin această metodă și deci obținerea unor produși cu compoziție omogenă, fapt verificat și prin spectre în IR ale copolimerilor formați la diferite intervale de timp.
- Utilizând informațiile obținute în urma experimentelor a fost făcută o propunere pentru o instalație continuă, destinată obținerii copolimerului anhidridă maleică – acetat de vinil, care asigură atât o compoziție constantă de reacție cât și o viteză constantă de desfășurare a procesului.

În ansamblul lor, determinările experimentale întreprinse pentru realizarea obiectivului propus și metodele de corelare folosite, demonstrează că, cel puțin în cazul copolimerizărilor binare precipitante, procesul poate fi realizat prin combinarea reactorului de copolimerizare cu o coloană de rectificare proiectată și operată pe baza datelor de echilibru lichid – vapori pentru amestecurile care intervin. Cum diluantul inert poate fi ales, în cele mai multe cazuri, ca fiind nesolvent pentru copolimerul rezultat, procedeul poate fi generalizat. În plus acest procedeu permite o reproductibilitate avansată a materialelor obținute cu respectarea strictă a condițiilor de reacție și conducerea procesului astfel încât să se obțină materiale cu proprietăți prestabilite, deziderat actual al Științei materialelor.