

Studiul topochimiei procesului de alcooliză în suspensie a poliacetatului de vinil

MIHAI DIMONIE¹, OLGA SHAFER^{2*}, GHEORGHE HUBCA¹, CAMELIA HODO³ AN³

¹ Universitatea Politehnică București, Calea Victoriei, Nr. 149, 010072, București, România

² Lehigh University, 111 Research Drive, Bethlehem, Pa. 18.015, SUA

³ Universitatea de Științe Agronomice și Medicină Veterinară, B-dul Mărăști, nr. 59, 011464, București, România

The topochemistry of the process of suspension alcoholysis of vinyl polyacetate has been studied. It was thus demonstrated that the alcoholysis occurs in three stages: the first takes place in the homogeneous phase, the second in the gel phase, and in the third sineresis takes place a process that leads to forming a numerous pores within the polyvinyl alcohol pearls fact demonstrated by SEM. This study made possible to propose a mechanism, through which the pores are formed as well as the dependence of pearl porosity on the concentration of initial vinyl polyacetate solutions subjected to alcoholysis.

Keywords: alcoholysis, polyvinylacetate, polyvinylalcohol

Alcooliza în suspensie a poliacetatului de vinil a fost raportată în mai multe lucrări [1-5]. Conform acestui procedeu soluția de poliacetat de vinil se suspendă într-un mediu organic nemiscibil și total inert față de reacția de alcooliză, respectiv în ulei de parafină (cosmol). În acest fel reacția de alcooliză are loc la nivelul perlelor de poliacetat de vinil, fenomenul de formare a gelului compact fiind evitat. Acest mod de lucru face posibilă conducerea procesului de alcooliză în reactoare chimice cu agitare obișnuită. În plus procedeul permite dirijarea ușoară a gradului de alcooliză, aceasta realizându-se prin dozarea acetatului de metil din sistem.

Anterior [6] s-a arătat că metoda de determinare rapidă a gradului de alcooliză prin dozarea acetatului de metil din sistem, la alcooliza în suspensie a poliacetatului de vinil, este aplicabilă numai la valori ale gradului de alcooliză >70%. În același timp metoda impune aplicarea unui coeficient de corecție pentru găsirea valorilor reale ale acestora. Acest lucru este determinat probabil de reținerea unei anumite cantități de amestec metanol-acetat de metil în porii existenți în granulele de alcool polivinilic.

Pentru a demonstra acest lucru s-a studiat topochimia procesului de alcooliză în suspensie a poliacetatului de vinil.

Partea experimentală

Topochimia procesului de alcooliză în suspensie a poliacetatului de vinil s-a studiat cu ajutorul microscopiei electronice, utilizând un microscop.

S-au efectuat alcoolize în suspensie într-un reactor de sticlă prevăzut cu agitator impeler, la două concentrații diferite ale soluției de poliacetat de vinil, respectiv 20 și

50%. Condițiile în care fost condus procesul de alcooliză sunt prezentate în tabelul 1.

S-au prelevat probe din timp în timp și s-a urmărit aspectul masei de reacție în diferite etape ale procesului.

Gradele de alcooliză (GH) ale poliacetatului de vinil parțial hidrolizat, la diferite etape ale procesului, a fost determinat conform STAS 12.618-88.

Rezultate și discuții

Efectuarea alcoolizei în suspensie în reactoare de sticlă a permis vizualizarea, din punct de vedere macroscopic a evoluției în timp a reacției.

S-a constatat astfel că, practic, reacția de alcooliză are loc în trei stadii (fig. 1). Primul stadiu (I) corespunde etapei de alcooliză în soluție omogenă. Aceasta are loc la nivelul fiecărei perle de soluție de poliacetat de vinil, care este protejată la exterior cu o peliculă de ulei de parafină. Pe măsura creșterii conversiei vâscozitatea soluției din perlă crește până la atingerea fazei de gel. În acest moment toate perlele se unesc între ele, prin punctele în care protecția cu ulei de parafină nu a fost perfectă, sau prin ciocniri directe, datorată agitării intense a masei de reacție, formând o rețea tridimensională-bicontinuă (II a, II b).

Formarea fazei de gel se datorează legăturilor de hidrogen intermoleculare, al căror număr crește pe măsura avansării reacției de alcooliză. Formarea gelului reprezintă cea de a doua etapă care are un caracter critic deoarece, în cazul unei agitări ineficiente, perlele se pot uni formând un bloc compact de polimer.

În cea de a treia etapă, la grade de alcooliză >70%, se formează un număr însemnat de legături de hidrogen

Tabelul 1

PARAMETRII PROCESULUI DE ALCOOLIZĂ ÎN SUSPENSIE A POLIACETATULUI DE VINIL

Nr. crt.	Concentrația soluției de PACV, %	Raport volumetric cosmol/lac	Concentrația NaOH (%față de PACV)	Temperatura, °C
1.	20	1/1	0,4	35
2.	50	2/1	0,4	35

* Tel.: 0744754210

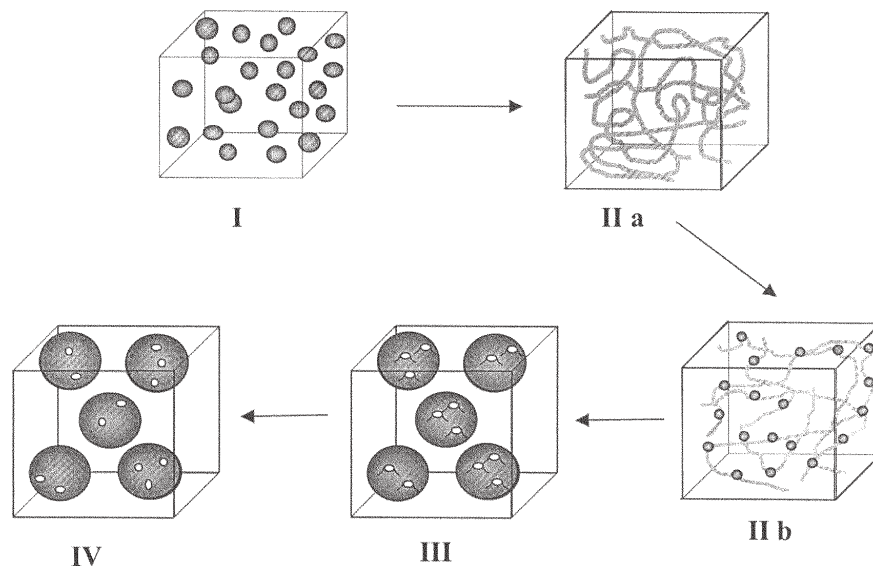


Fig. 1. Etapele procesului de alcooliză

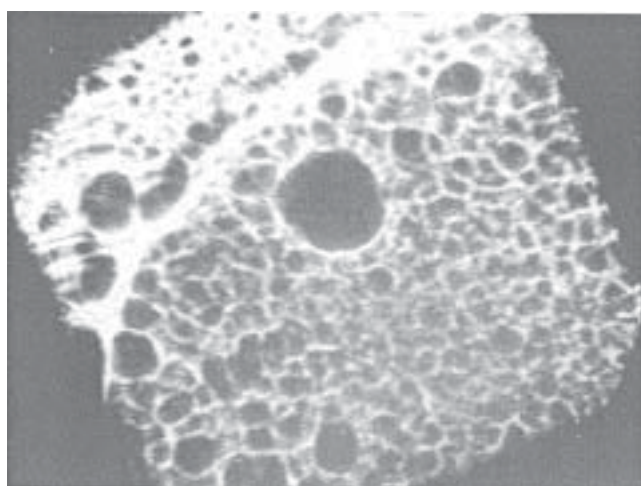


Fig. 2. Imaginea morfologiei mediului după 20 min de reacție.
[PAcV]=20%; [NaOH]=0,4%; $t=35^{\circ}\text{C}$; raport cosmol/lac=1/1 (vol)

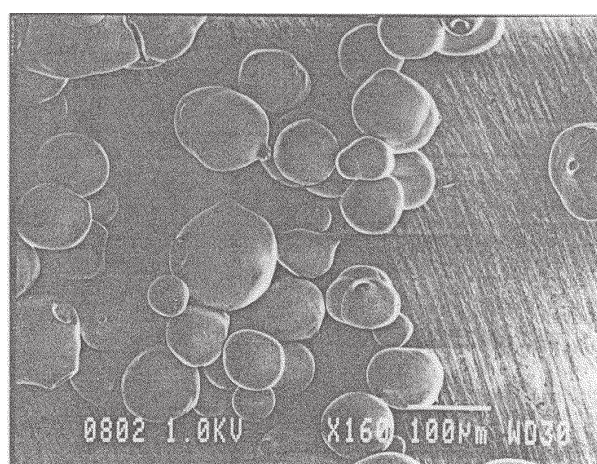


Fig. 4. Imaginea morfologiei mediului după 50 min de reacție.
[PAcV]=20%; [NaOH]=0,4%; $t=35^{\circ}\text{C}$; raport cosmol/lac=1/1 (vol)

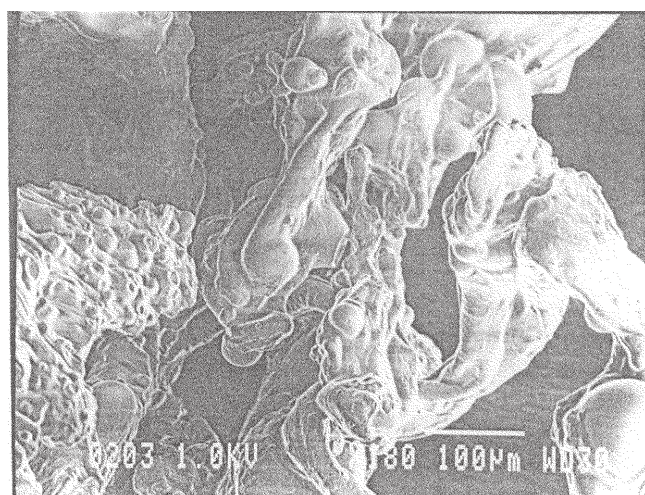


Fig. 3. Imaginea morfologiei mediului după 30 min de reacție.
[PAcV]=20%; [NaOH]=0,4%; $t=35^{\circ}\text{C}$; raport cosmol/lac=1/1 (vol)

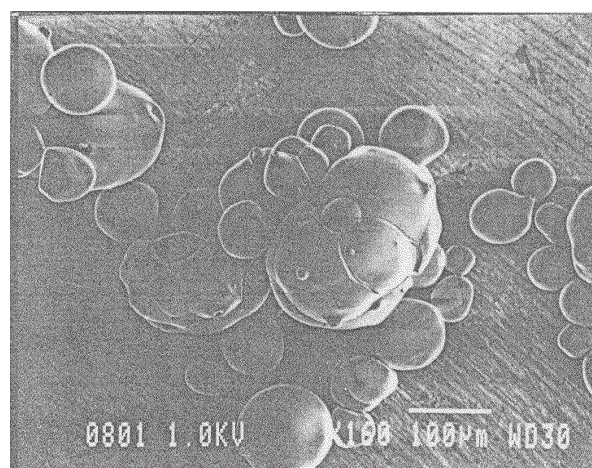


Fig. 5. Imaginea morfologiei mediului după 60 min de reacție.
[PAcV]=20%; [NaOH]=0,4%; $t=35^{\circ}\text{C}$; raport cosmol/lac=1/1 (vol)

intramoleculare fapt ce determină contracția însemnată a perlelor și ruperea legăturilor dintre acestea (III, IV).

Până în etapa a treia a procesului de alcooliză, faza polimerică este reprezentată de o soluție de poliacetat de vinil parțial hidrolizat într-un amestec de metanol-acetat de metil.

La grade de alcooliză avansate polimerul (poliacetat de vinil parțial hidrolizat) devine insolubil în acest amestec și, ca urmare, solventul este expulzat din perle. În locul în care a fost expulzat solventul din perla de polymer apare un por. Procesul poartă denumirea de sinereză.

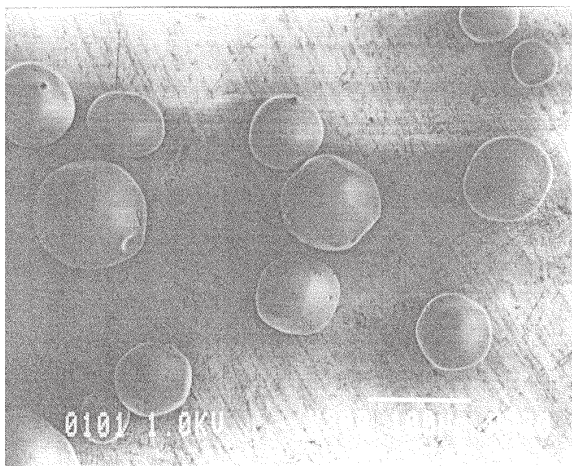


Fig. 6. Imaginea morfologiei mediului după 65 min de reacție.
[PACV]=20%; [NaOH]=0,4%; t=35°C; raport cosmol/lac
PACV=1/1 (vol)

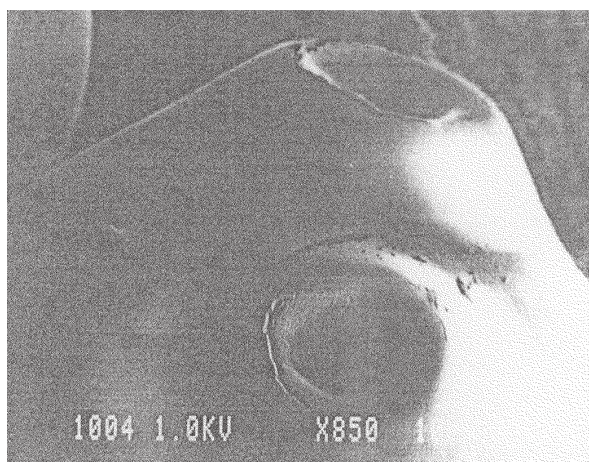


Fig. 7. Structura perlelor la sfârșitul procesului de alcooliză.
[PACV]=20%; [NaOH]=0,4%; t=35°C; raport cosmol/lac
PACV=1/1 (vol)

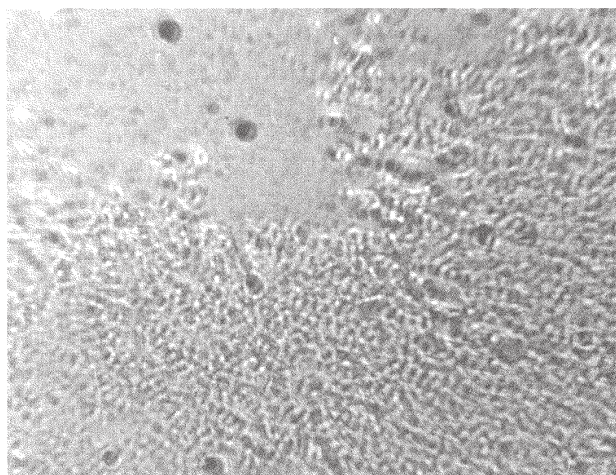


Fig. 8. Imaginea morfologiei mediului corespunzător primei etape de alcooliză [PACV]=50%; [NaOH]=0,4%; t=35°C; raport cosmol/lac
PACV=2/1 (vol)

În continuare se vor prezenta imaginile masei de reacție în diferite etape, pentru cele două concentrații ale soluției de poliacetat de vinil supusă alcoolizei, obținute prin microscopie electronică.

În figurile 2- 7 este prezentată evoluția procesului de alcooliză la concentrația soluției de poliacetat de vinil de 20%. Reacția de alcooliză startează rapid astfel că după 15-20 min se atinge faza de gel în care se unesc perlele între ele formând o rețea tridimensională bicontinuă (fig.2.).

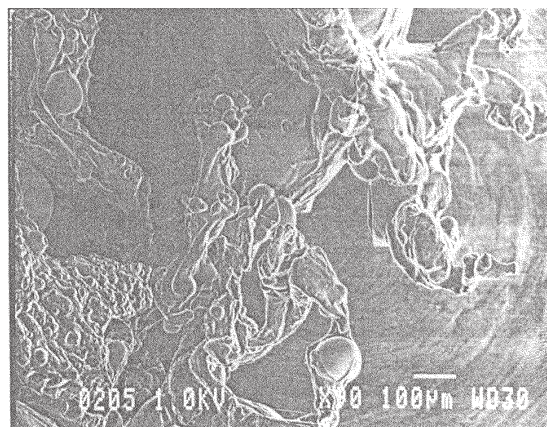


Fig. 9. Imaginea morfologiei mediului corespunzător celei de a doua etape de sinteză.[PACV]=50%; [NaOH]=0,4%; t=35°C; timp de reacție; raport cosmol /lac PACV=2/1 (vol)

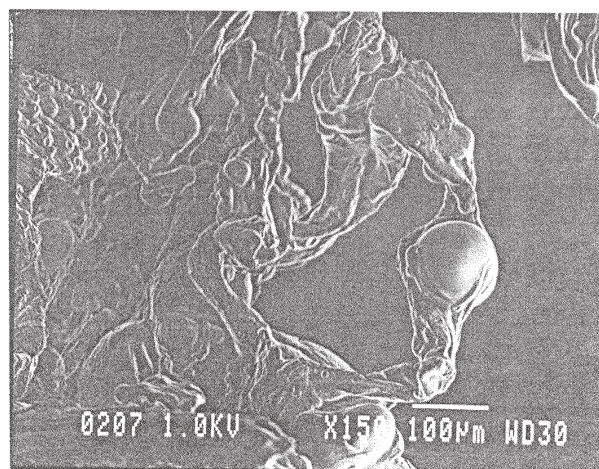


Fig. 10. Imaginea morfologiei mediului după 30 min de reacție.
[PACV]=50%; [NaOH]=0,4%; t=35°C; raport cosmol/lac
PACV=2/1(vol)

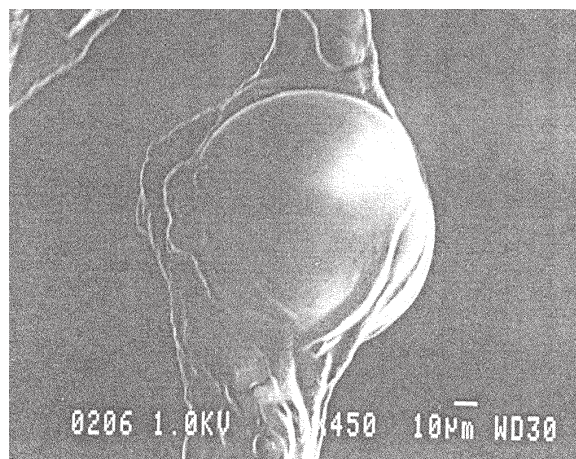


Fig. 11. Imaginea morfologiei mediului după 35 min de reacție.
[PACV]=50%; [NaOH]=0,4%; t=35°C; raport cosmol/lac
PACV=2/1(vol)

Imaginea morfologiei mediului după 30 min de reacție este prezentată în figura 3. Se observă, în mod inevitabil, firicelele de polimer prin care sunt legate perlele între ele în rețeaua tridimensională bicontinuă. Figurile 4 și 5 prezintă evoluția procesului de alcooliză când GH a atins valorile de 76,7 și 78,8%. Figurile 6 și 7 corespund etapelor finale ale procesului, după ce a avut loc expulzarea solventului.

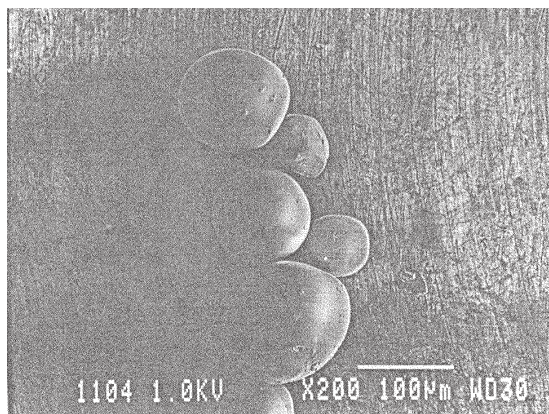


Fig. 12. Structura perlelor finale de alcool polivinilic după 45 min. [PACV]=50%; [NaOH]=0,4%; t=35°C; raport cosmol/lac PACV=2/1(vol)

Se observă că expulzarea solventului a produs numeroși pori, adevărate cratere în perlele de alcool polivinilic. Toate aceste date confirmă pe deplin observațiile macroscopice din timpul procesului de alcooliză.

În figurile 8-13 sunt prezentate aspecte ale evoluției procesului de alcooliză la concentrații ale soluției de poliacetat de vinil de 50%. Figura 8 corespunde primei etape a procesului de alcooliză în care reacția are loc la nivelul picăturilor de soluție de poliacetat de vinil dispersate uniform în uleiul de parafină. Figurile 9 și 10 corespund celei de a doua etape a procesului în care s-a format rețeaua tridimensională bicontinuă. Figura 11, înregistrată după un timp de reacție de 35 min (GH=66%) indică începutul procesului de sinereză. Gradul de alcooliză al polimerului, determinat după acest timp de reacție a fost de 76,4%. Figura 13 corespunde etapei finale a procesului. Se observă că se obțin perle cu suprafața netedă, fără pori, fapt ce indică un alt mecanism de expulzare a solventului, probabil difuziv.

Concluzii

-Elucidarea topochemiei procesului de alcooliză în suspensie a poliacetatului de vinil a scos în evidență mecanismul formării porilor, pori ce sunt răspunzători de diferențele înregistrate între gradele de alcooliză

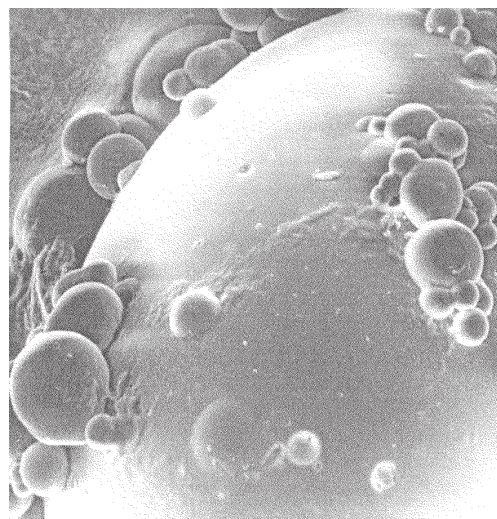


Fig. 13. Imaginea finală a perlelor de alcool polivinilic obținute la concentrația soluției de poliacetat de vinil de 50%

determinate prin dozarea acetatului de metil din sistem și analizele efectuate pe perlele uscate de alcool polivinilic.

-Porozitatea perlelor depinde de concentrația soluției de poliacetat de vinil supusă alcoolizei, perlele cele mai poroase obținându-se la o concentrație a soluției de poliacetat de vinil de 20%.

Bibliografie

1. DIMONIE, M., OPRESCU, CR., HUBCA, GH., CINCUI, C., Patent românesc, 68949, 1978,
2. DIMONIE, M., SCHELL, H.D., CINCUI, C., HUBCA GH., J. Macromol. Sci. Chem., 1985, A22, nr. 5-7, p. 729
3. DIMONIE, M., HUBCA GH., CURCĂREANU, S., DIMITRIU, L., GEORGESCU, E., Mem. Sci. Sect. Rom. Acad., 1990, 4, nr. 13, p. 61
4. HUBCA, GH., OPRESCU, CR., IOSIF, M., MATEESCU, M.A., DIMONIE, M., Suspension Methanolysis of Polivynilacetate, in Abstracts, IUPAC MACRO'83, Polymer Chemistry, (Section I), Bucharest, Romania, 1983, p. 146
5. DIMONIE, M., CINCUI, C., HUBCA, Gh., J. Polym. Sci., Polym. Symp., 64, 1978, p. 245
6. HUBCA, GH., HODOAN, C., STĂNESCU, P.O., DIMONIE, M., DUCESCU, I. Mat. Plast., **43**, nr. 4, 2006,, p. 274

Intrat în redacție: 5.06.2007

