

UNIVERSITATEA TEHNICĂ "GH. ASACHI" DIN IAȘI

FACULTATEA DE INGINERIE CHIMICĂ ȘI PROTECȚIA MEDIULUI CRISTOFOR  
SIMIONESCU

DEPARTAMENTUL DE POLIMERI NATURALI ȘI SINTETICI

## FIȘĂ COLECTIVĂ DE INSTRUCȚAJ

Întocmită la data de: .....

Subsemnata **Dr. bioing. Cătălina A. Peptu**, funcția *Sef Lucrari dr. Bioing.*, am procedat astăzi ..... la instruirea unui număr de ..... **studenți** din grupa..... specificați în tabelul anexat pe probleme de protecția muncii în vederea desfășurării lucrărilor practice la disciplina Tehnologia Polimerilor.

Prezentul instructaj este valabil pe o perioadă de 4 luni.

de la ..... până la .....

Materialul predat: **Norme de protecția muncii în laboratorul de  
Tehnologia Polimerilor**

Prezenta fișă colectivă de instructaj se va păstra în **DEPARTAMENT**.

*SEMNĂTURI*

Instructor

Sef Lucrari Dr. bioing. Cătălina A. Peptu

Facultatea de Inginerie Chimică și Protecția Mediului

Departamentul de Polimeri Naturali și Sintetici

### TABEL NOMINAL

Anexă la fișa colectivă de instructaj din ..... pentru grupa .....

Am luat la cunoștință de cele consemnate în fișa colectivă de instructaj.

Nr.crt.	NUMELE ȘI PRENUMELE	SEMNĂTURA
1		
2		
3		
4		
5		
6		
7		
8		
9		
10		
11		

## **Norme de protecția muncii în laboratorul de chimie**

Pentru a preveni accidentele în laboratorul de chimie, se vor respecta următoarele reguli generale de tehnica securității muncii:

- Persoanele cu părul lung și-l vor strânge la spate în timpul efectuării experimentelor chimice.
- Nu se consumă băutură sau mâncare în laborator.
- Având rol de protecție a pielii și îmbrăcăminte, purtarea halatului este obligatorie pentru orice persoană care lucrează în laborator. Halatul trebuie să fie alb, curat, confecționat din pânză de bumbac.
- La efectuarea unor experiențe explozive este necesară purtarea ochelarilor de protecție.
- Se va păstra ordinea și curățenia pe mesele de lucru.
- Pentru evitarea unor reacții secundare vesela și aparatura de laborator se utilizează doar în stare perfectă de curățenie..
- Lucrările de laborator se vor efectua cu cantitățile de substanțe indicate în instrucțiuni, cu vase și aparatură adecvate lucrărilor, după verificarea prealabilă a aparaturii respective.
- Este strict interzisă folosirea reactivilor din ambalaje fără etichetă.
- Se interzice categoric contactul cu pielea a substanțelor chimice.
- Mirosirea substanțelor se va face cu grijă, prin ținerea vasului la distanță și apropierea vaporilor care se degajă prin mișcarea mâinii deasupra acestuia.
- Manipularea reactivilor solizi se face cu linguri sau spatule curate.
- Soluțiile de reactivi pentru analiză nu se vor scoate cu pipeta direct din flacon ci mai întâi se toarnă cantitatea necesară într-un pahar curat, din care apoi se face pipetarea. Se va avea în vedere ca la transvazarea lichidelor să se țină borcanul cu eticheta spre palmă pentru a evita deteriorarea acesteia.
- Substanțele foarte volatile se manipulează în nișe și deasupra unei chiuvete.
- În cazul în care se lucrează cu substanțe inflamabile, este necesară stingerea surselor de căldură din laborator. Orice început de incendiu provocat de substanțe volatile inflamabile se oprește imediat, după caz, cu nisip, o pătură sau cu extingtorul.
- Nu este permisă impurificarea reactivilor în timpul manipulării. Nu este permisă folosirea aceleiași ustensile pentru mai mulți reactivi decât după spălare și uscare.
- Reactivii nu vor fi cântăriți direct pe talerele balanței, ci pe sticle de ceas sau în fiole de cântărire, iar cei urât mirositori sau toxici numai în flacoane închise.
- Acizii concentrați ( $H_2SO_4$ ,  $HCl$ ,  $HNO_3$  etc.) se toarnă cu mare atenție, ștergându-se picăturile prelinse cu azbest și apoi cu cârpă sau hârtie.
- Rămășițele de substanțe periculoase (metale alcaline, fosfor, acizi concentrați, baze etc.) nu se vor arunca la canal, deoarece pot provoca explozii puternice și acțiuni corozive și, de aceea, vor fi

introduse în vase speciale și neutralizate. De asemenea, lichidele nemiscibile cu apa și inflamabile (benzina, benzenul etc.) nu se vor arunca la canal, deoarece în spațiul subteran al canalizării se vor evapora, formând amestecuri explozive cu aerul ce pot exploda la aruncarea în canal a chibriturilor sau țigărilor aprinse.

- Se interzice îndreptarea eprubetei cu orificiul către colegi în cazul încălzirii la flacără.
- Manipularea reactivilor explozivi (nitroderivați, clorați, perclorați, peroxizi, acic percloric etc.) trebuie făcută cu foarte mare atenție.
- Nu este permisă lovirea substanțelor care explodează sau încălzirea lor la o temperatură apropiată de cea de descompunere.

Folosirea sticlăriei de laborator se va face cu respectarea următoarelor măsuri de prevenire a accidentelor:

- prinderea baloanelor de distilare, a biuretelor sau recipientelor în stative se va efectua cu ajutorul clemelor prevăzute cu apărători de plută sau cauciuc;
  - paharele, baloanele și celelalte lichide de laborator ce conțin lichide fierbinți nu se pun direct pe masă, ci pe o placă de azbest sau alte materiale termoizolante;
  - încălzirea vaselor cu pereți subțiri nu se face direct în flacără, ci pe o sită de azbest, sub agitare continuă.
- o După terminarea lucrărilor de laborator, mesele de lucru se vor elibera complet, așezându-se la locul lor întreaga aparatură, ustensilele și reactivii necesari lucrării de laborator.
  - o La plecarea din laboratorul de chimie se va avea în vedere verificarea instalațiilor electrice, de gaz și de apă.

Tehnica experimentului chimic este extrem de diversă și adeseori foarte complicată. Există o serie de reguli generale a căror însușire permite adaptarea la orice condiții.

Se vor urma în continuare și următoarele reguli:

1. În laboratorul de chimie se lucrează curat, fără grabă;
2. În laboratorul de chimie hainele se protejează prin folosirea halatului, iar pentru întreținerea locului de muncă sunt necesare două cârpe: una pentru ștergerea mesei, cealaltă pentru ștergerea exterioară a vaselor din truse;
3. Pe masa de lucru, în afara trusei și a caietului nu se admite prezența niciunui alt obiect;
4. Înainte de începerea experimentului este necesară studierea atentă a descrierii acestuia;
5. Efectuarea corectă a unui experiment presupune nu numai utilizarea reactivilor corespunzători în cantități potrivite și adăugate la momentul oportun ci și urmărirea continuă și atentă a desfășurării procesului pe tot parcursul său, notarea în caiet a particularităților tuturor experiențelor (depunere sau dizolvare de precipitat, degajare de gaze, schimbare de culoare, modificări de temperatură, etc);

6. Un experiment trebuie să fie econom deoarece un reactiv scos din vasul de păstrare în cantitate mai mare decât cea necesă nu se mai reintroduce în recipientul original pentru a evita impurificarea și, ca urmare, reprezintă o pierdere;
7. Tot pentru evitarea impurificării nu se pot schimba dopurile sau pipetele vaselor de păstrare a reactivilor. Spatulele se spală și se usucă înainte de folosire.
8. Reactivii și instalațiile de folosință comună nu se mută la locul individual de lucru;
9. Vasele de laborator nu se folosesc niciodată pentru alimente sau băuturi destinate consumului personal
10. Nu se gustă nici o substanță chimică;
11. Un începător nu efectuează într-un laborator nici o experiență fără consultarea prealabilă a conducătorului de lucrări practice;

**În laboratorul de chimie pot să apară mai multe tipuri de accidente de muncă:**

- rănirea cu vase de sticlă;
- arsurile
- intoxicații
- accidente electrice

În funcție de tipul accidentului de muncă există metode de intervenție bine stabilite

**Rănirea cu vase de sticlă**

- se verifică dacă în rană nu au rămas cioburi;
- rana se dezinfectează cu alcool etilic, soluție de permanganat sau soluție de iod și se aplică bandajul;

**Arsurile pot fi de două feluri:**

- termice
- chimice

**Arsurile termice**

Pot să apară prin manipularea neatență a vaselor fierbinți sau prin aprinderea lichidelor volatile. În cazul acestor arsuri se procedează astfel:

- i. se aplică un pansament ce conține soluție de permanganat de potasiu cu concentrație cu atât mai mare cu cât arsura este mai adâncă;
- ii. se presară bicarbonat de sodiu și de tamponează cu vată;
- iii. în cazul arsurilor superficiale se poate folosi tamponarea cu alcool etilic apăsând tamponul pe rană timp de 2-3 minute.

**Arsurile chimice**

În cazul arsurilor chimice anularea efectului trebuie să țină cont de natura chimică a agresorului:

- a. arsurile cu acizi (sulfuric, azotic, clorhidric, fosforic) cer ștergerea uscată a arsurii cu vată, hârtie de filtru, spălarea cu cantitate mare de apă și apoi cu o soluție de 2-3% bicarbonat de sodiu sau cu o soluție circa 1% amoniac;
- b. arsurile cu acid fluorhidric cer spălarea directă cu apă frecând intens locul agresat până la apariția culorii roșii; apoi se aplică un pansament înmuiat în suspensie de oxid de magneziu în glicerină de concentrație 20%;
- c. arsurile cu baze se tratează prin spălarea cu apă până nu se mai simte senzația de „unsuros”, apoi se clătește cu soluție de acid acetic sau citric 2%;
- d. arsura cu fosfor se tratează cu jet de apă sau cu soluție de permanganat de potasiu, dar este necesară prezentarea la medic deoarece poate surveni intoxicarea cu fosfor prin rană.

**Intoxicațiile pot fi de două feluri:**

- intoxicații cu gaze;
- intoxicații produse pe cale bucală.

**Intoxicațiile produse pe cale bucală impun:**

- o În cazul acizilor, administrare de hidroxid de magneziu;
- o In cazul bazelor, administrare de soluție de acid acetic sau citric;

## **TEHNOLOGIA POLIMERIZĂRII ÎN SUSPENSIE A STIRENULUI**

### **1. Considerații generale**

Mulți polimeri importanți sunt obținuți comercial prin polimerizarea în suspensie a monomerilor vinilici. Aceștia ar fi: poli(clorura de vinil), poli(metil metacrilatul), polistiren, copolimeri stiren-acrilonitrilici, precum și o diversitate de rășini schimbătoare de ioni.

**Polistirenul** este unul dintre polimerii cu largi utilizări în industrie. Polistirenul cu masă moleculară mică (până la valoarea de 50.000) se utilizează pentru fabricarea lacurilor. Polistirenul cu masă moleculară mare (în jur de 200.000) se prelucrează prin *presare sau injecție*. Prin amestecare cu elastomeri, se obține polistirenul antișoc, care elimină principalul dezavantaj și anume casanța pronunțată.

În industrie polistirenul se obține prin următoarele tehnologii:

- polimerizare în masă
- polimerizare în soluție
- polimerizare în emulsie
- polimerizare în suspensie

*Polimerizarea în masă* este tehnica cea mai simplă. În acest caz, inițiatorul dizolvat în monomer este activat cu ajutorul energiei termice, luminoase etc. Caracterul puternic exoterm, combinat cu efectul de gel, face dificilă eliminarea căldurii de reacție. Datorită supraîncălzirilor locale pot apărea degradări, lărgirea distribuției maselor moleculare, formarea polimerului ramificat. Această tehnică se folosește doar atunci când este necesară obținerea unui polimer cu un grad avansat de puritate.

*Polimerizarea în soluție* implică vehicularea unor cantități mari de solvent organic, ceea ce este destul de costisitor la scară industrială.

Din acest motiv, pentru obținerea unor cantități mari de polimer, se folosește *polimerizarea în emulsie sau în suspensie*.

## 2. Tehnologia polimerizării în suspensie a stirenului

Polimerizarea în suspensie se mai numește *polimerizare în perle*. S-a dovedit extrem de eficientă pentru producția pe scară largă a polimerilor cu greutate moleculară medie spre ridicată. Prin variația condițiilor de polimerizare, este posibil să se producă o gamă de polimeri cu proprietăți și caracteristici de prelucrare diferite, astfel încât producătorii să ofere calități diferite de produși pentru a îndeplini cerințele diferite ale procesului de conversie și ale produsului final.

Termenul de **polimerizare în suspensie** descrie un proces în care monomerul, relativ insolubil în apă, este dispersat ca picături de lichid cu stabilizator steric sub agitare puternică (care se menține în timpul polimerizării) pentru a produce particule de polimer ca o fază solidă dispersată. În acest proces de polimerizare sunt folosiți inițiatori solubili în faza de monomer lichid. Termenii de polimerizare în perle sau granule este de asemenea folosit pentru procesul de polimerizare în suspensie atunci când porozitatea particulelor nu este necesară. Scopul major al polimerizării în suspensie este formarea unei dispersii cât mai uniforme a picăturilor de monomer în faza apoasă cu o coalescență controlată a acestor picături în timpul procesului de polimerizare. Tensiunea interfacială, gradul de agitație și proiectarea sistemului de agitare și a reactorului guvernează dispersia picăturilor de monomer, de obicei cu diametre cuprinse între 10  $\mu\text{m}$  și 5 mm. Prezența agenților de suspensie (de exemplu, stabilizatori) împiedică coalescența picăturilor de monomer și aderența particulelor parțial polimerizate în cursul polimerizării, astfel încât granulele solide să poată fi produse în aceeași formă sferică în care monomerul a fost dispersat în faza apoasă.

Prin acest procedeu, stirenul dispersat în apă este polimerizat cu ajutorul inițiatorilor solubili în monomer (faza organică). Etapele procesului de polimerizare se desfășoară cu precădere în această fază. Monomerul este dispersat în faza apoasă cu ajutorul unor stabilizatori de suspensie organici sau anorganici cum ar fi de exemplu: poli(alcoolul vinilic), metilceluloză sau fosfatul de calciu.

Există multe modalități diferite de a face polistiren folosind procesul în suspensie. Majoritatea producătorilor folosesc un proces discontinuu, deși nu există motive tehnice pentru care un proces continuu să nu funcționeze. În timpul procesului, un număr de mici picături de stiren de 0,15-0,50 mm în diametru sunt suspendate în apă. Reacția are loc în aceste picături. Pentru a ajuta la formarea picăturilor de dimensiuni adecvate se utilizează un agent de suspendare și pentru a le menține la acea dimensiune se adaugă un agent de stabilizare. Un catalizator este utilizat pentru a controla rata de reacție.

### **Particularitățile polimerizării în suspensie:**

- Este un procedeu în sistem eterogen (bifazic), sistemul de reacție este format dintr-o fază apoasă ce conține apă și un stabilizator de suspensie (dispersant) și dintr-o fază organică formată din monomer și inițiator

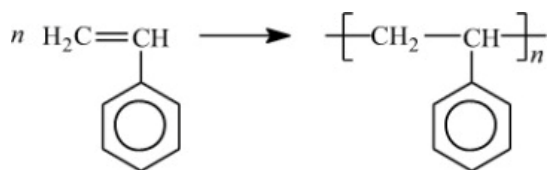


- Monomerul este dispersat în faza apoasă prin agitare sub forma unor picături, menținerea dispersiei de monomer în apă se realizează prin utilizarea dispersanților
- Polimerizarea decurge în picătura de monomer care poate fi considerată un microreactor pe principiul polimerizării în masă
- Prezența apei în cantitate mare în sistem permite preluarea eficace a căldurii de reacție astfel încât sunt evitate supraîncălzirile locale. Prin urmare masa moleculară a polimerului este ridicată iar conversia atinsă este maximă

**Polimerizarea în suspensie are următoarele avantaje** în comparație cu celelalte procese de polimerizare (în masă, soluție și emulsie):

- îndepărtarea ușoară a căldurii de reacție și un bun control al temperaturii;
- vâscozitate redusă a masei de reacție;
- niveluri scăzute de impurități în produsul polimeric (comparativ cu procedeul în emulsie);
- costuri mici de separare (comparativ cu procedeul în emulsie);
- produsul final este sub formă de particule.

### 2.1. Mecanismul reacției



Polimerizarea în suspensie decurge prin trei stadii bine definite. **În primul stadiu**, picăturile dispersate de monomer rămân lichide și nu manifestă decât o slabă tendință de a se uni atât timp cât sistemul se menține sub agitare.

În cursul celui **de-al doilea stadiu**, picătura de monomer este parțial polimerizată, dar polimerul rămâne dizolvat în monomer, formându-se astfel particule vâscoase și lipicioase ce tind să fuzioneze.

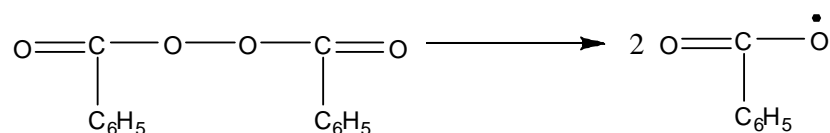
**În ultimul stadiu** se întrerupe polimerizarea în interiorul picăturilor, la o conversie ce variază de la o picătură la alta.

**Stadiul critic este cel de-al doilea**, deoarece în această perioadă picăturile tind să se aglomereze. La începutul procesului când picăturile de monomer sunt încă fluide, aceste aglomerări sunt ușor de divizat cu ajutorul agitării. La sfârșitul procesului, dacă temperatura este apropiată de intervalul de fuziune al polimerului, particulele de polimer vor manifesta tendința de a se uni. **Aici intervine funcția stabilizatorului**, care aderă la suprafața acestor particule și formează un strat în jurul lor, împiedicând astfel fuziunea în urma ciocnirilor din stadiul critic.

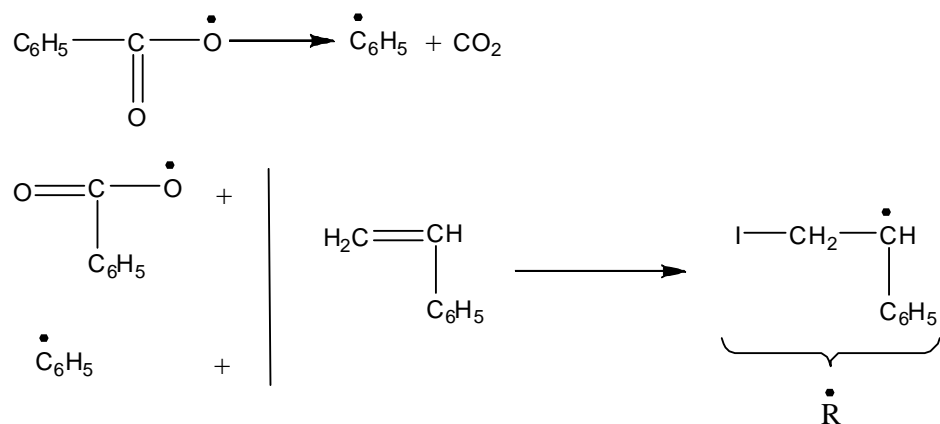
Datele experimentale atestă faptul că numai inițiatorii solubili în monomer sunt capabili să realizeze acest gen de polimerizare și că viteza acesteia variază proporțional cu rădăcina pătrată a concentrației inițiatorului, în timp ce masa moleculară medie obținută variază invers proporțional cu aceeași cantitate. Aceste observații conduc la concluzia că în interiorul fiecărei picături există un mecanism de reacție prin intermediul radicalilor liberi (fiecare picătură reprezintă un microreactor).

Mecanismul unei polimerizări în suspensie poate fi deci imaginat astfel: fiecare picătură de monomer polimerizează separat, asemănător polimerizării în masă; inițiatorul se scindează în monomer și căldura de reacție este preluată de mediul apos înconjurător. După natura stabilizatorului și conversie, perlele obținute pot fi transparente, translucide sau opace, iar după cea a monomerului sau a amestecului de monomeri, dure, moi sau cu aspect cauciucat. Dimensiunea particulelor de polimer obținute variază între 10 și 500 μm.

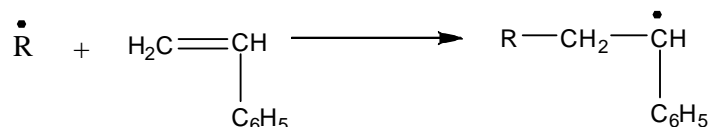
Un *inițiator* des folosit la polimerizarea în suspensie a stirenului este *peroxidul de benzoil (POB)*. Sub acțiunea energiei termice, în intervalul 80–95°C, are loc reacția de descompunere a inițiatorului, cu formarea *radicalilor de tip benzoat*:



Radicalii astfel formați pot iniția reacția de polimerizare, însă în paralel apare și o eliminare de CO<sub>2</sub>, formându-se un nou *radical (radicalul fenil)*.

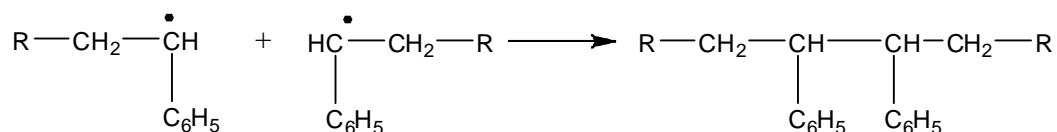


După această etapă de inițiere urmează creșterea lanțului. Notând cu R• un macroradical în creștere, etapa de propagare se poate scrie astfel:

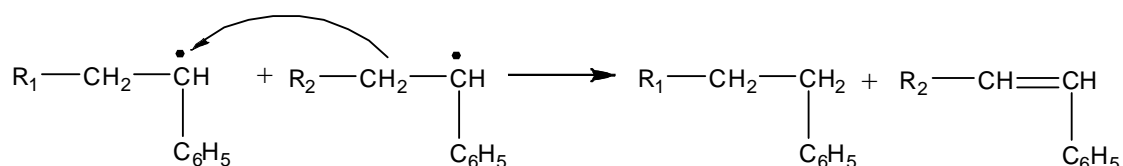


Înteruperea creșterii lanțului este posibilă prin **două mecanisme**:

- prin **recombinare** (ciocnirea extremităților active ale acestora cu formarea unui polimer inactiv):



- prin **disproporționare** (atunci când un macroradical se saturează smulgând un atom de H, Cl etc. din cel de-al doilea. Ca rezultat se obțin două macromolecule, una saturată și alta nesaturată):



## 2. Influența unor factori asupra procesului

**Faza apoasă** – servește drept mediu schimbător de căldură și în același timp ca mediu de vehiculare în timpul polimerizării. Apa trebuie să fie lipsită de ioni și impurități care ar putea influența procesul.

Utilizarea ca stabilizatori de suspensie a compușilor macromoleculari solubili în apă, face ca în paralel cu polimerizarea în suspensie să aibă loc și o polimerizare în emulsie; aceasta este nedorită și poate conduce la o pierdere în polimer de până la 25%. Aceasta se poate evita sau reduce prin dizolvarea în faza apoasă a unor săruri anorganice ce reduc solubilitatea monomerului.

Mărimea perlelor scade de regulă cu creșterea concentrației de stabilizator. În cazul polialcoolului vinilic, se obțin perle mai mari dacă acesta este total saponificat. Cu cât masa moleculară a acestuia este mai mare, cu atât diametrul perlelor este mai mic.

**Faza organică** – principala condiție pe care trebuie să o îndeplinească monomerul, este cea de a fi insolubil sau puțin solubil în mediul de polimerizare. Monomerul se poate adăuga treptat sau întreaga cantitate se introduce la începutul procesului. Inițiatorul se dizolvă în monomer, înainte de introducerea acestuia în balon.

**Raportul fazelor** – polimerizarea în suspensie este favorizată de un exces al fazei apoase. De raportul apă/monomer ( care variază de la 10 la 4) depinde obținerea unor perle fine și uniforme, constituite dintr-un polimer cu masă moleculară ridicată.

**pH-ul mediului** – poate împiedica sau ușura desfășurarea procesului. La un pH sub valoarea 4 se constată dificultăți în desfășurarea reacției, în timp ce la un pH în jur de 8,5 formarea perlelor decurge în condiții corespunzătoare.

**Temperatura** – temperatura de polimerizare este determinată atât de temperatura de scindare cât și de cea de fuziune a polimerului. Temperatura procesului influențează durata sa, conversia și masa moleculară a polimerului.

**Agitarea** – agitarea intensă favorizează formarea unor perle mici, în timp ce agitarea mai lentă conduce la formarea unor perle mari.

### 3. Partea experimentală

#### 3.1. Materiale și aparatură

În laborator se folosește următoarea rețetă de lucru:

- stiren: **10 g ( $\rho=0,909 \text{ g/cm}^3$ )**
- peroxid de benzoil: **0,2 g**
- metilceluloză: **0,1 g**
- apă distilată: **100 ml**

Aparatura este constituită dintr-un balon cu trei gâturi, prevăzut cu refrigerent de reflux, sistem de agitare cu turație variabilă, pâlnie de picurare. Balonul se fixează cu ajutorul unei cleme și se încălzește pe o baie termostată cu apă (sau ulei siliconic). Alte materiale necesare: pahare, cilindri gradăți, hârtie de filtru, pipete.

#### 4. Mod de lucru

Se introduc 100 ml de apă distilată direct în balon. Se ridică temperatura băii la **70°C**, urmată de cântărirea la balanța analitică a **0,1 g metilceluloză** care se dizolvă în cei 100 ml apă distilată din balon. Se omogenizează amestecul timp de 5-10 minute sub agitare. Într-un pahar Berzelius se pregătește soluția de inițiator dizolvată în monomer. Pentru aceasta se cântăresc **0,2 g POB** care se dizolvă în cantitatea prescrisă de **stiren (10 g)** și care în prealabil a fost dezinhibat (prin trecerea acestuia pe o coloană ce conține NaOH și  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Această soluție de inițiator în monomer se adaugă în picătură peste soluția de metilceluloză în apă, din balonul de reacție. După această etapă, se ridică temperatura băii la **80°C** și se notează timpul. Durata reacției este de 4,5 ore. La sfârșitul reacției se oprește încălzirea băii și agitarea. Se preia și se răcește suspensia până în jurul temperaturii de 60°C sau mai jos (aceasta pentru a nu situa sub temperatura de deformare la cald a polimerului și pentru a evita astfel aglomerarea particulelor de polistiren), se filtrează suspensia, polimerul filtrat se spală de 2-3 ori cu apă, apoi se usucă la etuvă la temperatura de 60°C.

## **Determinări de efectuat**

### **Calculul conversiei**

După ce polimerul s-a uscat la pond constant, se va cântări. Gradul de conversie se va calcula cu formula:

$$\eta = m_p / m_t \cdot 100 \text{ [%]}$$

$m_p$  - masa practică (g)

$m_t$  – masa teoretică (g)

## **POLIMERIZAREA ÎN EMULSIE A METACRILATULUI DE METIL**

### **1. Considerații teoretice generale**

Polimerizarea în emulsie reprezintă cea mai comună metodă de obținere a latexurilor din polimer. Cel mai simplu sistem constă din următoarele ingrediente: *apă*, un *monomer* cu o solubilitate foarte redusă în apă (de exemplu stiren) sau care prezintă o ușoară solubilitate (1-3%) (metacrilatul de metil), un *inițiator solubil în apă* (de exemplu persulfatți, apa oxigenată, perboratți, hidroperoxizi) și un *emulgator*. Se formează astfel o nouă fază: un polimer coloidal, constituit dintr-o fază discretă de particule coloidale stabile de latex, dispersate într-o fază continuă apoasă. În principiu toate polimerizările au loc în aceste nanoreactoare. La sfârșitul reacției, acestea au o dimensiune de aproximativ  $10^2$  nm, fiecare conținând foarte multe lanțuri de polimer.

**Polimerizarea în emulsie** este o tehnică foarte utilizată la nivel industrial, pentru producerea unor cantități mari de latex-uri ce își găsesc aplicații ca: vopsele, lacuri, adezivi, lianți. Monomerii organici polimerizați prin acest procedeu cuprind acidul acrilic și metacrilic, esterii organici (acrilat de etil și acrilat de metil) și metacrilati. Acrilonitrilul, butadiena și stirenul sunt de asemenea foarte importanți datorită faptului că aceștia sunt folosiți la fabricarea cauciucului, proprietățile acestuia fiind influențate de proporția copolimerilor constituenți.

*Emulgatorii sau stabilizatorii coloidali* pot fi electrostatici (de exemplu un surfactant anionic precum dodecil sulfatul de sodiu), sterici (cu un stabilizator steric sau polimeric, precum poli(etilenoxidul) PEO-ul) sau electrosterici (ce prezintă ambele mecanisme de stabilizare). Datorită încărcării se formează un strat dublu electric ce previne coalescența particulelor de polimer.

*Emulgatorii* reprezintă lanțuri hidrocarbonate cu un capăt hidrofobic și celălalt capăt hidrofilic. Dacă concentrația emulgatorului este destul de mare, capetele hidrofobe ale acestuia formează agregate cunoscute sub numele de *micele*. Capetele hidrofobe se vor atașa particulelor de polimer, pe când cele hidrofile vor rămâne în faza apoasă. Emulgatorul servește astfel ca stabilizator pentru *particulele de polimer* și *picăturile de monomer*.

**Micelele** reprezintă de asemenea, locul în care se produce fenomenul de nucleație a *particulelor de polimer*. Monomerul din picături difuzează prin faza apoasă în *micele* din motive termodinamice. Inițiatorul scindat în radicali sub acțiunea căldurii, reacționează cu monomerul din faza apoasă, cu producerea unor radicali ce cresc (oligoradicali), până când aceștia sunt destul de

**hidrofobici** pentru sau *într-o micelă* (propagarea lanțului) și de a nuclea o nouă particulă de polimer. Acest fenomen este cunoscut sub numele de **nucleație micelară eterogenă**.

Oligoradicalii care nu vor intra în micle, vor continua să crească în faza apoasă până când vor atinge o lungime critică, devin prea hidrofobi și precipită. Fenomenul de formare a particulelor de polimer prin precipitarea oligoradicalilor este cunoscut sub numele de **nucleație omogenă**.

În general **nucleația omogenă** este predominantă în cazul monomerilor cu o solubilitate relativ crescută în apă: metilmetacrilat 1,5g/100g apă și acetat de vinil 2,5/100g apă, iar **nucleația micelară eterogenă** este specifică monomerilor insolubili: stiren 0,045g/100g apă.

**Folosirea apei ca mediu de dispersie** este importantă din punct de vedere al compatibilității cu mediul înconjurător (comparativ cu folosirea unor solvenți organici volatili) și de asemenea permite o disipare foarte eficientă a căldurii de reacție din cursul procesului de polimerizare. Faptul că, radicalii sunt compartimentalizați în interiorul particulelor și deci nu pot să se întrerupă cu un macroradical din altă particulă, face ca în anumite condiții să avem viteze de polimerizare și mase moleculare mai mari obținute în mod normal la o polimerizare în soluție.

În ciuda acestor avantaje și a relativei simplități a procesului, polimerizarea în emulsie implică o serie de mecanisme particulare dificil de înțeles, ce dictează viteza de formare și creștere a particulelor de polimer.

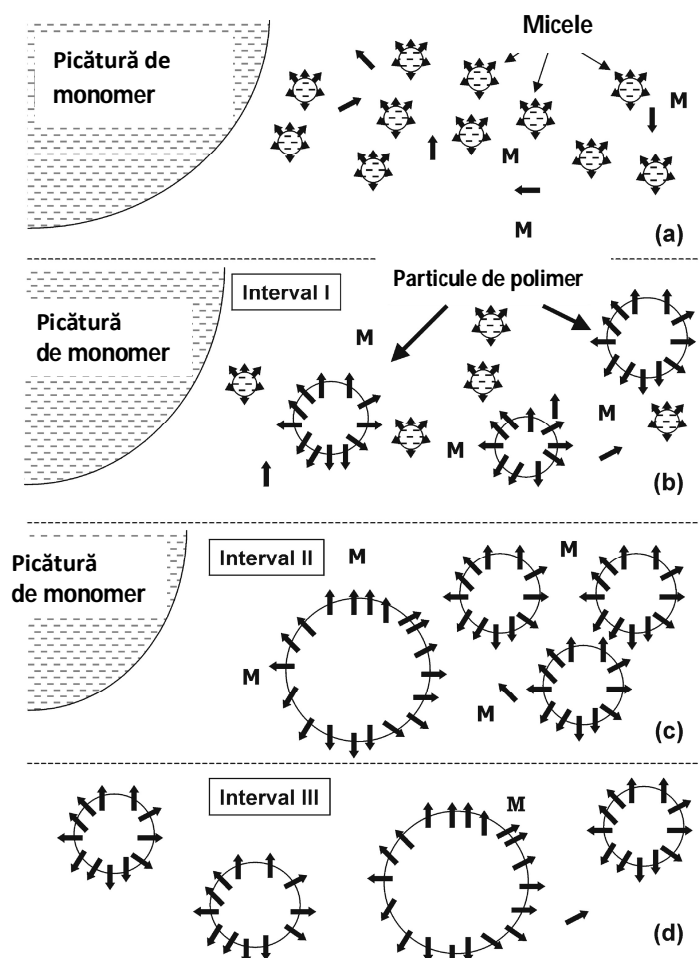
## STADIILE POLIMERIZĂRII ÎN EMULSIE – TOPOCHIMIA

**Intervalul I.** În timpul nucleației, **picăturile de monomer**, miclele umflate cu monomer și **particulele de polimer** umflate cu monomer coexistă în același mediu. Monomerul din interiorul **particulelor de polimer**, consumat în timpul polimerizării este înlocuit de monomerul care difuzează din **picăturile de monomer** prin faza apoasă. Astfel dimensiunea **particulelor de polimer** crește, în timp ce dimensiunea **picăturilor de monomer** scade. Numărul miclelor scade deoarece acestea devin **particule de polimer**, iar după un timp toate aceste micle dispar (terminarea fenomenului de nucleație).

**Intervalul II.** Sistemul este compus din **picături de monomer** și **particule de polimer**. Monomerul din interiorul **particulelor de polimer**, consumat în timpul polimerizării este înlocuit de monomerul care difuzează din **picăturile de monomer** prin faza apoasă. În prezența **picăturilor de monomer**, concentrația monomerului în **particulele de polimer** atinge o valoare maximă. Datorită procesului de polimerizare și transportului de monomer prin faza apoasă, **particulele de polimer** cresc în dimensiune, iar după un timp **picăturile de monomer** dispar. Acest fenomen marchează sfârșitul intervalului II și depinde de gradul de solubilitate al monomerului în apă. De exemplu,

tranziția din intervalul II în III apare la un procent de 40% în cazul stirenului și la 15% în cazul acetatului de vinil.

**Intervalul III.** În acest interval polimerizează cea mai mare parte a monomerului, iar concentrația monomerului din interiorul **particulelelor de polimer** scade continuu. Produsul final este o dispersie concentrată de particule fine de polimer (80-500 nm) pe bază de apă (50-60 wt% solide) denumit **LATEX**.



## 2. Partea experimentală

### 2.1. Materiale și aparatură

În laborator se folosește următoarea rețetă de lucru:

- metacrilat de metil 15 ml
- persulfat de amoniu, soluție 10% 5 ml
- laurilsulfat de Na (dodecil sulfat de Na)  $C_{12}H_{25}SO_4Na$  0,4 g
- apă distilată 100 ml



Aparatura este constituită dintr-un balon cu trei gâturi, prevăzut cu refrigerent de reflux, sistem de agitare cu turație variabilă, pâlnie de picurare. Balonul se montează cu ajutorul unei cleme și se încălzește pe o baie termostatăă cu apă (sau ulei silconic). Alte materiale necesare: pahare, cilindri gradați, hârtie de filtru, pipete.

### 3. Mod de lucru

Se introduc **100 ml de apă distilată** direct în balonul de reacție. Se cântăresc la balanța analitică **0,4 g laurilsulfat de sodiu** care se dizolvă în cei **100 ml apă distilată** din balon. Se omogenizează amestecul timp de 5-10 minute sub agitare la rece, pentru completa dizolvare a emulgatorului. În paralel, într-un pahar se pregătește soluția de inițiator 10% în apă distilată. Pentru aceasta se cântăresc **0,5 g persulfat de amoniu** care se dizolvă în **5 ml apă distilată**. După această etapă de pregătire a soluției de inițiator, se ridică temperatura băii la **60°C** și se adaugă **monomerul (MMA)** în picătură. După 5-10 minute de la adăugarea întregii cantități de monomer, se adaugă cei **5 ml soluție de inițiator** și se notează timpul. Reacția durează 4 - 4,5 ore. Final polimerul se separă din latex, prin adăugarea unei soluții de 10% NaCl sau HCl 36%. Polimerul astfel separat se filtrează, se spală de 2-3 ori cu apă și se usucă la etuvă. Se calculează randamentul în polimer cu următoarea formulă:

$$\eta = m_p / m_t \cdot 100 [\%]$$

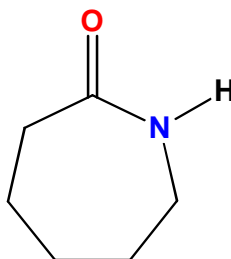
$m_p$  - masa practică (g)

$m_t$  – masa teoretică (g)

## POLIMERIZAREA ANIONICĂ A $\epsilon$ -CAPROLACTAMEI

### 1. Considerații teoretice

Poliamidele sunt compuși macromoleculari ce conțin în lanțul principal grupe funcționale amidice – CO – NH –. În general, denumirea de poliamidă este sinonimă cu aceea de **nylon**, după numele primei poliamide (**Nylon 6,6**) obținută pe scară industrială în **1938**, în U.S.A, pe baza cercetărilor lui W. H. Carothers la *E.I. du Pont de Nemours and Company* (DuPont). Monomerul de plecare,  **$\epsilon$ -caprolactama**, utilizat în obținerea poliamidei 6 (Nylon 6) este prezentat în imaginea următoare:



**$\epsilon$ -caprolactama**

**Nylon-ul 6** sau **poli( $\epsilon$ -caprolactama)** este un polimer dezvoltat de către **Paul Schlack** la uzina *I.G.Farben* pentru a reproduce proprietățile **nylon-ului 6,6** dar fără a încălca brevetul de producere al acestuia. Spre deosebire de majoritatea poliamidelor, **nylon-ul 6** nu este un polimer de condensare, ci este un polimer obținut printr-un mecanism de polimerizare cu deschidere de ciclu (**ring-opening polymerization**). A fost înregistrat sub denumirea de **PERLON** în anul **1952**.

### 2. Procedee de sinteză a poli ( $\epsilon$ -caprolactamei)

Polimerizarea  $\epsilon$ -caprolactamei se realizează prin desfacerea ciclului și formarea polimerului liniar prin încatenarea unităților în structurile formate.

Desfacerea ciclului se poate face fie **hidrolitic** (în prezența apei), fie în prezența **catalizatorilor ionici (anionici, cationici)**.

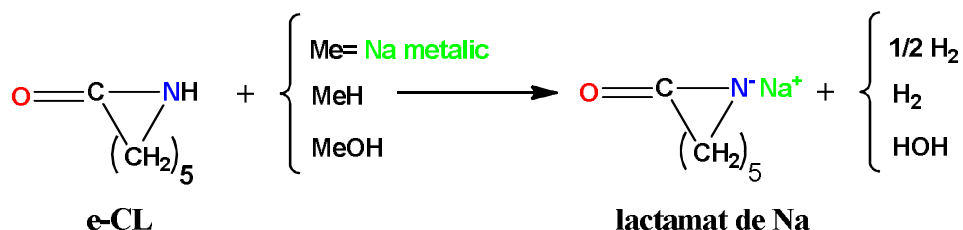
**Polimerizarea hidrolitică** a  $\epsilon$ -caprolactamei ( $\epsilon$ -CL) în prezența apei devine posibilă la temperaturi mai mari de 150°C. Pentru a mări viteza procesului, în practică se lucrează cu temperaturi cuprinse între 240 – 265°C.

## 2.1. Polimerizarea anionică a $\epsilon$ -caprolactamei ( $\epsilon$ -CL)

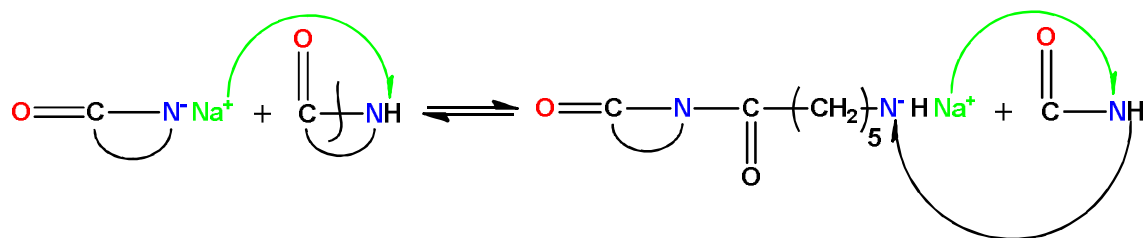
Procedeul se practică atunci când se dorește obținerea de poliamidă tip masă plastică, cu grad mare de polimerizare. Procesul decurge în masă fiind activat de compuși cu caracter puternic bazic (metale alcaline, hidruri). În condiții de anhidrizare foarte severă, polimerizarea anionică a lactamelor având gruparea amidică substituită, poate fi inițiată de orice bază tare capabilă să formeze anioni lactamici liberi. Prezența urmelor de apă sau a oricărui compus cu caracter protic (alcooli, acizi, etc.) afectează puternic polimerizarea.

### MECANISMUL REACȚIEI

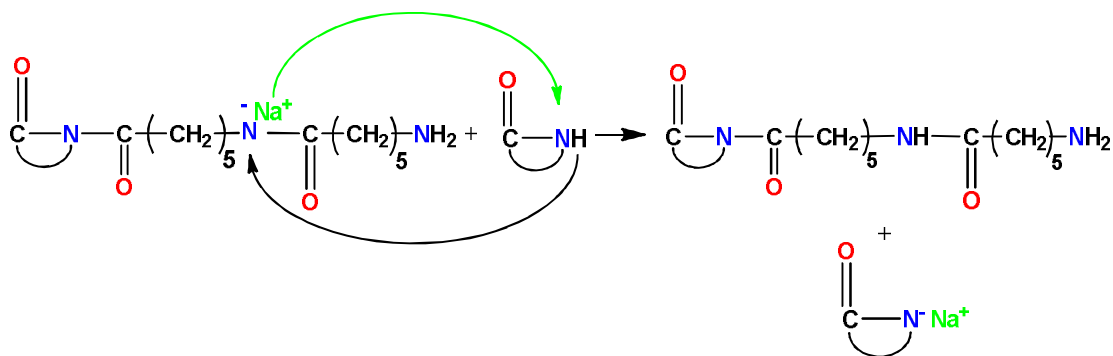
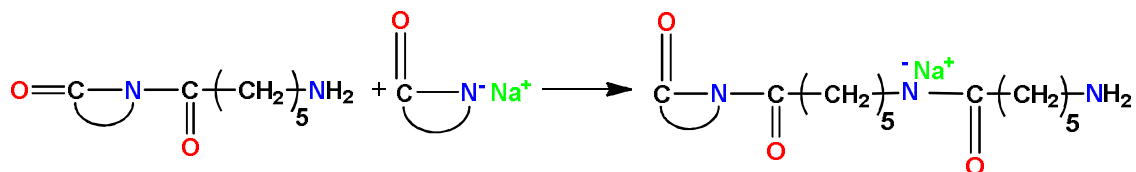
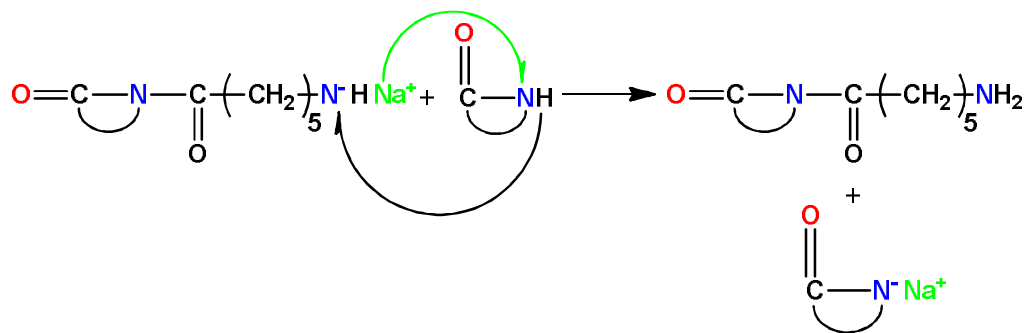
Începutul polimerizării prezintă o perioadă de inducție în care specia activă se formează în mod gradat. Se poate afirma că centrul activ al lanțului în creștere îl reprezintă **lactama N-acilată** care se formează printr-o reacție lentă de disproporționare.

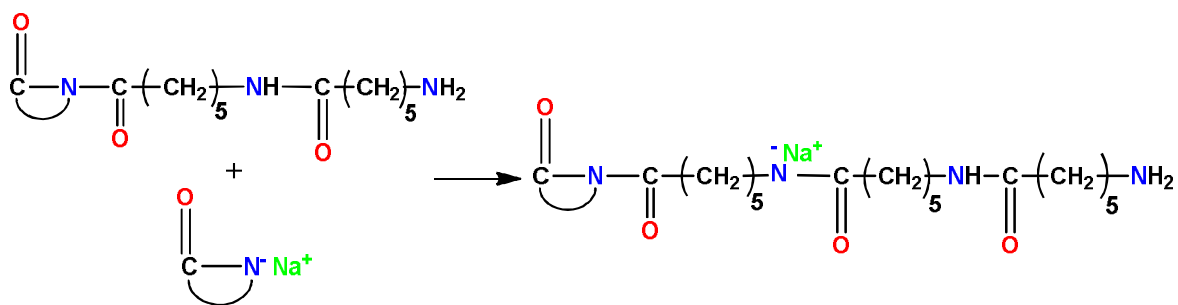


**Lactamatul de Na** se obține fie direct, *in situ*, fie se obține anterior. Polimerizarea anionică începe printr-un atac nucleofil al anionului lactamei asupra grupării carbonilice ciclice a unei **lactame N-acilate**.



Se obține un **dimer lactamic** cu electron neîmperecheat pe capătul lanțului. Acesta se va stabili printr-un transfer de proton către o altă moleculă de monomer.





Rezultatul acestor reacții este încorporarea unității numerice liniare în lanțul polimer, cu regenerarea grupării finale active și a anionului lactamic. Deoarece reacția dintre CL și ionul lactamat este o reacție relativ lentă față de celelalte, determinând viteza globală de reacție, se folosește alături de catalizator, **un activator**, care are rolul de a crește viteza acestei reacții. Drept activatori se pot folosi: acetil-caprolactamă, diizocianați, dietilureea, N,N`-diizopropilcarbodiimida, **diciclohexilcarbodiimida** etc.

Viteza mare a polimerizării anionice se datorează faptului că ambele specii care reacționează sunt activate chimic și deci cu înaltă reactivitate: **anionul lactamic**, reprezintă un monomer activat cu nucleofilicitate ridicată și azotul terminal N-acilat reprezintă o grupare finală activată cu capacitate ridicată de acetilare.

### 3. Mod de lucru

Deoarece polimerizarea anionică este foarte sensibilă la umiditate, lactama trebuie să fie foarte bine uscată. În acest scop, se menține lactama în etuva de vid la 0,4 at și 45-50°C, cel puțin 48 de ore. Deoarece lactama este o substanță higroscopică, manevrarea ei în vederea dozării se va face foarte repede, având grijă să se închidă imediat capacul borcanului în care se păstrează lactama. În 2 eprubete de sticlă identice se introduce monomerul: câte **6 g de  $\epsilon$ -caprolactamă**, care se topesc într-o eprubetă pe baie cu ulei silionic termostată corespunzător, respectiv **90°C**. Temperatura băii trebuie păstrată foarte riguros, deoarece peste aceste limite apar reacții de degradare, iar sub aceste valori nu are loc reacția cu Na metalic.

După topirea monomerului, în una din eprubete se adaugă **0,025 g (25mg) Na metalic** cu rol de catalizator, iar după aceea temperatura se ridică la **160°C**, se menține o perioadă, după care

se adaugă și activatorul **diciclohexilcarbodiimida (DCCI) 0,2 g**. Cealaltă eprubetă va conține doar  $\epsilon$ -caprolactamă și va conta ca referință.

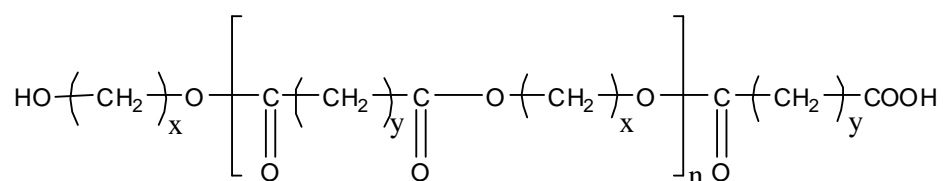
Toate aceste cantități se vor cântări cu precizie folosind o balanță cu cel puțin 3 zecimale.

**NOTĂ:** La manipularea **sodiului metalic** se va proceda cu atenție întrucât acesta în contact cu apa produce o reacție extrem de violentă. De aceea se va lucra doar cu cantitatea strict necesară pentru reacție, nu se va atinge cu mâna (se va folosi o pensetă pentru prindere și un cutter pentru tăiere), se va tampona excesul de petrol cu ajutorul unei hârtii de filtru, iar restul de Na metalic nefolosit urmând a fi repus în recipientul de păstrare (sub petrol).

## CINETICA POLICONDENSĂRII LINIARE

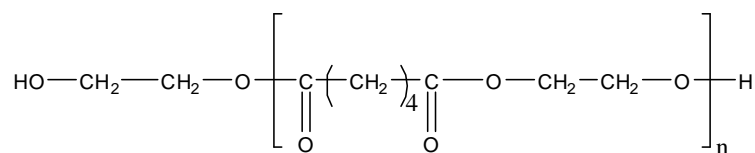
### 1. Aspecte teoretice

Poliesterii reprezintă acei polimeri în macromolecula cărora se găsește funcția esterică:



Policondensarea stă la baza fabricării unei game largi de produse de uz industrial: poliamide, poliesteri, polisulfuri, polimeri siliconici, poliacetali, polieteri, polianhidride, etc. Obișnuit poliesterii liniari sunt solubili în cloroform, diclorbenzen și acid formic.

Proprietățile poliesterilor depind în mare măsură de compoziția lor. Poliesterii alifatici se topesc adesea la temperaturi mai mici de 100°C (temperatura de topire crește cu creșterea numărului de grupări metilenice între grupările esterice) și pot da cu ușurință reacția de hidroliză (saponificare). În același timp poliesterii acizilor dicarboxilici aromatici sau cicloalifatici cu diolii sunt produse cu temperatură de topire ridicată care se hidrolizează greu (poliesterii acidului tereftalic cu etilenglicolul sau 1,4 dimetoxi-ciclohexanul). Astfel de poliesteri se utilizează în industria fibrelor și peliculelor. Poliesterii alifatici sintetizați în exces de diol (ex. poli(etilenglicol adipatul) (PEGA))



pot constitui componenta dihidroxilică necesară sintezei poliuretanilor flexibili.

Poliesterii se obțin în mod obișnuit prin următoarele tipuri de reacții:

- policondensarea hidroxiacizilor
- policondensarea diolilor cu acizi dicarboxilici

- policondensarea diolilor cu derivații acizilor dicarboxilici (exemplu anhidride, cloruri sau esteri);
- poliadiția lactonelor prin deschidere de ciclu.

Creșterea vâscozității sistemului la policondensarea în topitură face ca, la un anumit stadiu, reacția să fie controlată de procesul de difuzie.

În absența unui acid tare, *reacția va fi catalizată de protonii dați de grupele carboxilice ale componentului acid* (ecuație de ordinul III).

În aceste condiții, expresia vitezei de reacție se scrie:

$$-\frac{d[COOH]}{dt} = k[COOH][OH][COOH]_{cat} \text{ sau}$$

$$-\frac{dc}{dt} = k \cdot c^3$$

După integrare se obține:

$$\frac{1}{c^2} - \frac{1}{c_0^2} = 2 \cdot kt$$

ținând seama de faptul că  $c = c_0(1 - \alpha)$  și  $1/(1 - \alpha) = GP_n$ , după înlocuire se ajunge la:

$$\frac{1}{(1 - \alpha)^2} = 2c_0^2 kt + 1 \text{ sau } GP_n^2 = 2c_0^2 kt + 1$$

relație care reflectă o *dependență liniară a pătratului gradului de polimerizare funcție de timp*. În general ecuația se verifică în multe procese de poliesterificare. Se constată totuși că valorile experimentale *se abat de la liniaritate* (de la ecuația cinetică de ordinul III) în fazele de început (la conversii sub 80%) și în etapa finală a procesului când gradul de avansare al reacției este mai mare.

Pentru accelerarea reacțiilor de policondensare se utilizează catalizatori acizi sau baze și anume: acizi tari ca acidul p-toluen-sulfonic, oxizii metalelor (dioxid de plumb, trioxid de stibiu), săruri ale metalelor alcaline și alcalinopământoase (acetați, benzoați sau alcoolați) (ecuație de ordinul II).

Policondensarea hidroxiacizilor alifatici se conduce de obicei în topitură și se obțin poliesteri macromoleculari utilizând ca substanțe de plecare acizii hidroxiacetic,  $\alpha$ -hidroxipropionic sau ricinoleic. Totuși la interacțiunea acestor combinații predomină reacțiile de ciclizare intramoleculară cu formarea lactonelor (esteri ciclici). Capacitatea de ciclizare este determinată de numărul grupărilor hidroxil și carboxil și este notabilă la acizii  $\gamma$ -hidroxibutiric,  $\delta$ -hidroxivalerianic și  $\epsilon$ -hidroxicapronic.

Acizii carboxilici aromatici, de asemenea, pot participa la reacția de policondensare cu formarea poliesterilor macromoleculari.



Policondensarea diolilor cu acizii dicarboxilici se desfășoară, în majoritatea cazurilor în topitură. Totuși, în acest caz nu întotdeauna se obțin poliesteri macromoleculari deoarece, fie substanțele inițiale, fie polimerii care se formează manifestă instabilitate la temperaturi ridicate. Mai mult, vitezele reacțiilor între dioli și acizii dicarboxilici, adesea, sunt foarte mici. Pentru obținerea poliesterilor cu mase moleculare foarte mari se utilizează reacțiile de policondensare în soluție, la temperaturi ridicate.

## 2. Scopul lucrării

Se urmărește procesul de policondensare în topitură a acidului adipic cu etilenglicol, prin evaluarea indicelui de aciditate, în combinațiile în care echilibrul reacției este deplasat în sensul formării polimerului prin evacuarea continuă a apei din sistem.

## 3. Materiale și aparatură

Acid adipic:	23,5 g
Etilenglicol	10 g ( $\rho = 1,11 \text{ g/cm}^3$ )
Acetonă	25 ml

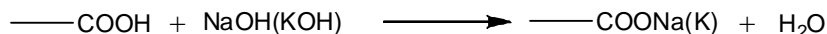
Balon cu trei găhuri, refrigerent ascendent, termometru de  $200^{\circ}\text{C}$ , capsulă de porțelan, dispozitiv de culegere a apei (Dean-Stark).

## 4. Modul de lucru

**Acidul adipic 23,5 g (0,16 moli)** se introduce într-un balon cu trei găhuri prevăzut cu dispozitiv de colectare a apei (Dean-Stark). Apoi se adaugă **10 g (0,16 moli) etilenglicol**. Reacția se conduce pe baie de ulei siliconic sau nisip la o temperatură de  $160^{\circ}\text{C}$  (în masa de reacție). După atingerea temperaturii de reacție se pornește agitarea și acest moment se consideră timpul zero al reacției. După o jumătate de oră de la începutul reacției se ia probă cu ajutorul unei pipete într-un pahar de 100 ml în prealabil cântărit. Probele se vor extrage din mediul de reacție la intervale de câte 20 minute, (5 probe) și li se va determina indicele de aciditate.

### *Determinarea indicelui de aciditate*

Cantitatea de grupe carboxilice conținute într-un polimer se caracterizează prin indicele de aciditate și se poate determina titrând cu o soluție alcoolică de hidroxid alcalin proba de polimer.



Pentru determinarea conținutului de grupe carboxilice se ia o probă de polimer de 0,5 – 1,0 g care se dizolvă într-un solvent potrivit, respectiv 25 ml de acetonă într-un pahar Erlenmeyer de 100 ml. Proba dizolvată se titrează cu o soluție alcoolică de KOH 0,5n în prezență de fenoftaleină.

Indicele de aciditate reprezintă cantitatea de în mg de KOH necesară pentru neutralizarea grupelor carboxilice libere conținute într-un gram de polimer.

Indicele de aciditate se va calcula cu formula:

$$Ia = \frac{a \cdot c \cdot 10^{-3}}{g}$$

a – numărul de ml de soluție KOH 0,5 n consumați la titrare

c – concentrația soluției de KOH exprimată în g/ml

g – masa substanței luată în lucru, exprimată în grame.

Se va trasa graficul *Ia* funcție de *timp* și se va comenta rezultatul.

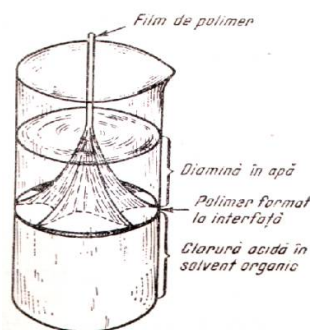
Se va calcula randamentul în polimer funcție de cantitatea de apă eliminată în timpul reacției.

## **POLICONDENSAREA INTERFAZICĂ**

### **1. Noțiuni generale**

În procedeul de policondensare interfazică doi componenți cu capacitate mare de reacție, se dizolvă în două lichide nemiscibile, dintre care unul, în majoritatea cazurilor este apa. În faza apoasă se dizolvă o diamină sau un diol și se adaugă o bază ca acceptor al produselor secundare de reacție. În faza organică, care poate fi tetraclorură de carbon, benzen, toluen, hexan, diclorometan, etc., se dizolvă cloranhidrida unui acid dicarboxilic. Polimerul se formează în apropierea limitei de separare între cele două lichide, motiv pentru care procedeul poartă denumirea de *policondensare interfazică (interfacială)*.

Gama polimerilor sintetizați prin policondensare interfazică este foarte largă și variată. Se pot obține poliamide, poliesteri, poliuretani, policarbonați, polisulfuri, sau se pot realiza polimeri a căror sinteză este practic imposibilă prin variantele clasice datorită instabilității termice, a infuzibilității reactanților sau a produselor de reacție.

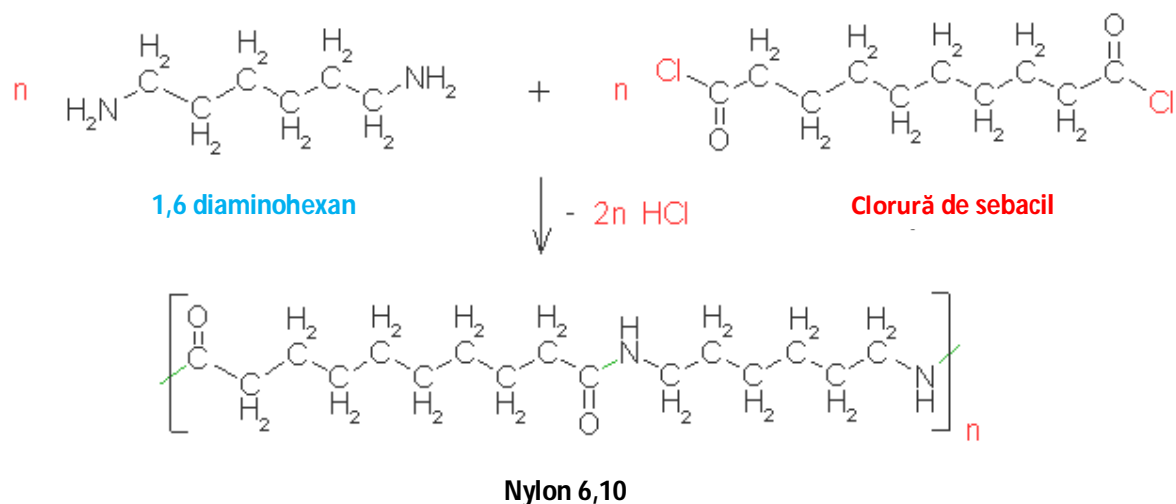


**Figura 1.** Formarea unui film de polimer, într-un sistem de policondensare interfazică fără agitare

### **2. Mecanismul reacției**

Reacțiile care stau la baza policondensării interfazice sunt cele obișnuite, între două grupe funcționale cu reactivitate ridicată aparținând aceleiași combinații sau la două substanțe diferite. Specificul lor constă în viteza mare de interacțiune, deci procesul este influențat de fenomenele de difuzie. Un exemplu tipic, îl constituie reacția dintre diamine și dicloranhidridele acizilor dicarboxilici, care decurge după un mecanism de substituție bimoleculară (SN<sub>2</sub>) cu formarea

intermediară a unei amide protonate, de la care protonul este ușor îndepărtat de către acceptori (NaOH, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>).



Principial, reacția de policondensare interfazică poate avea loc pretutindeni unde este posibilă interacțiunea unor grupe reactive. Așa cum s-a spus, fenomenul se desfășoară într-o zonă situată la limita de separare dintre două lichide nemiscibile fiecare cu rol bine determinat.

Majoritatea polimerilor hidrofobi se formează în faza organică, în timp ce faza apoasă constituie solventul pentru diamine sau glicoli, precum și mediul în care se fixează și se îndepărtează produsul secundar al reacției.

Procesul de policondensare interfazică începe cu difuzia diaminei din faza apoasă spre cea organică unde întâlnește dicloranhidrida acidului dicarboxilic, formându-se pelicula inițială constituită din oligomeri. Următoarele molecule de diamină se ciocnesc de această peliculă, iar difuzate în masă, întâlnesc molecule de dicloranhidridă a acidului dicarboxilic. Procesul continuă pe seama reacției dintre oligomeri și diamină. Concentrația și mărimea oligomerilor crește până când se formează un strat de compus macromolecular. Mecanismul policondensării interfazice este în bună măsură determinat de structura și însușirile (densitate, masă moleculară, capacitate de umflare) a primei pelicule de polimer formată în zona de separare dintre faze.

### 3. Materiale necesare și modul de lucru

#### Raport HDMA/SC=2/1

##### 1. FAZA APOASĂ

Într-un pahar de 150 ml sub agitare se dizolvă 2 g/116,21=0,018 mol HDMA în 25 ml apă distilată (HDMA M=116,21 g/mol, densitatea=0,84g/cm<sup>3</sup>), după care se adaugă ≈0,5 g de NaOH și 4-5 picături de fenoftaleină.

## 2. FAZA ORGANICĂ

Într-un pahar de 150 ml se adaugă 25 ml hexan în care se picură sub agitare 2,4 ml clorură de sebacil ( $2,15 \text{ g SC} \cdot 1,12; 2,15 \text{ g}/239,14=0,009 \text{ mol SC}$ ,  $M=239,14 \text{ g/mol}$ , densitatea= $1,12 \text{ g/cm}^3$ ).

3. Într-un pahar de 250 ml se introduce mai întâi faza apoasă, după care prin turnare pe o bagheta de sticlă se introduce faza organică. Fenoftaleina are rolul de a produce un contrast între cele două faze, la limita de separare observându-se formarea unei pelicule de polimer. Aceasta se prinde cu ajutorul unei pensete, se trage afară sub forma unui filament care se înfășoară pe o bagheta de sticlă, continuu până la epuizarea celor două faze. Final se spală bine cu apă pentru îndepărtarea reactanților și se urmăresc proprietățile acestui filament.

## SINTEZA POLI (ALCOOLULUI VINILIC)

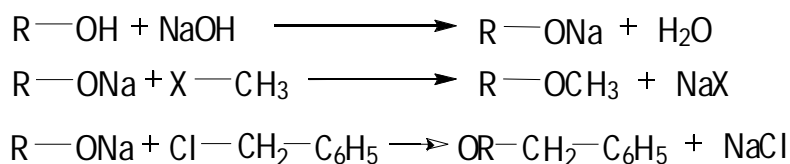
### 1. Aspecte teoretice

Compușii macromoleculari participă la reacții chimice fie cu unitățile structurale (respectiv prin grupele funcționale ale unităților structurale) fie cu macromolecula în ansamblu. În primul caz, efectul este acela de păstrare nemodificată a catenei, modificându-se însă compoziția chimică a acestuia, ca urmare a introducerii în structura sa a unor noi grupe funcționale. De asemenea, lungimea lanțului macromolecular nu este afectată, așa cum se întâmplă în cel de-al doilea caz. Asemenea reacții, prin care pornind de la un polimer prin tratare cu agenți chimici adecvați conduc la o substanță macromoleculară cu compoziție chimică și proprietăți diferite de ale celei inițiale, se numesc **transformări polimer-analoge**.

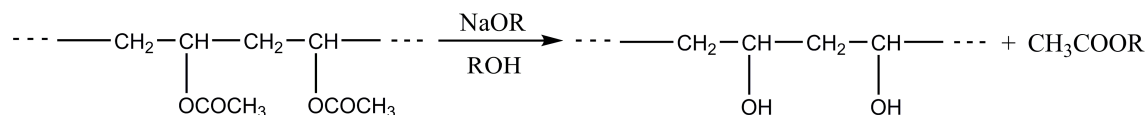
Aceste reacții se practică obișnuit în două situații, și anume:

1. când monomerul din care s-ar putea obține polimerul este nepolimerizabil prin metode obișnuite;
2. când monomerul este necunoscut.

**Prima situație** este tipică obținerii derivaților celulozici, caz în care monomerul este cunoscut dar nu poate fi polimerizat prin metodele ce ne stau actualmente la dispoziție. Din acest motiv, se obțin diferiți derivați celulozici prin modificarea grupelor funcționale ale celulozei cu agenți chimici adecvați: obișnuit se practică mai întâi o reacție de mercerizare (cu NaOH), în scopul eliberării grupelor hidroxilice din interacțiunile provocate de legăturile de hidrogen, după care alcali-celuloza obținută se tratează cu diferiți agenți chimici, pentru a obține produsul dorit.



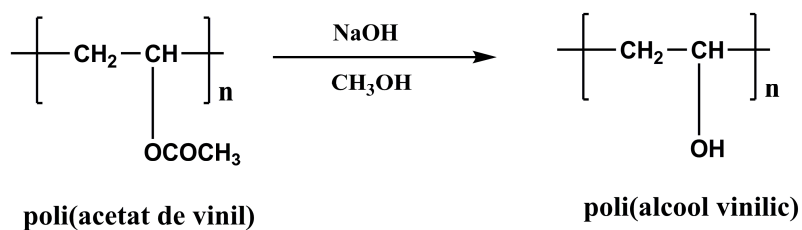
Cel de-al doilea caz, în care se aplică **transformările polimer-analoge** este tipic obținerii **poli(alcoolului vinilic)**. Se cunoaște instabilitatea alcoolului vinilic care automerizează imediat la aldehydă acetică făcând imposibilă polimerizarea sa. Din acest motiv, polimerul amintit se obține plecând de la poli(acetatul de vinil) prin **saponificare alcalină**.



**Transformările polimer-analoge** decurg în general prin reacții de substituție sau adiție. Spre deosebire de reacțiile din chimia organică clasică, acestea ridică o serie de probleme specifice. Astfel, dacă în chimia substanțelor micromoleculare organice este posibilă separarea ușoară a produșilor de reacție de produșii intermediari sau de reactanții inițiali, în cazul polimerilor acest lucru este dificil de realizat, ca urmare a faptului că, de cele mai multe ori transformarea a fost incompletă, de aceeași catenă vor exista mai multe tipuri de grupe funcționale. De aceea, produsul de reacție poate fi caracterizat de regulă doar printr-o compoziție medie statistică, ce nu indică concret gradul de transformare al fiecărei unități structurale în parte. Pentru a obține un produs pur se impune ca transformarea să fie cât mai completă. O dificultate suplimentară, în cazul transformărilor polimer-analoge o constituie necesitatea de a păstra intactă catena principală, condițiile de realizare a acestor reacții fiind însă destul de dure (temperatură ridicată, mediu acid etc.). Polimerii fiind în general sensibili la acțiunea acestor factori, se produc adeseori reacții de degradare soldate cu micșorarea catenei macromoleculare.

## 2. Sinteza poli(alcoolului vinilic) – aspecte practice

După cum s-a putut observa mai sus, alcoolul polivinilic nu poate fi sintetizat prin polimerizarea monomerului, deoarece **alcoolul vinilic nu există în stare liberă**, fiind forma enolică instabilă a acetaldehidei. În practică, se obține prin hidroliza PACv în mediu bazic sau acid, sau prin alcooliza bazică sau acidă (reacții de saponificare). Saponificare alcalină sau acidă a acetatului de vinil în soluție alcoolică, decurge principial conform reacției:



În medii apoase, dacă hidroliza este avansată se obține o soluție de PAV în apă, iar în medii acoolice o suspensie. **Poli(alcoolul vinilic)** este unul din polimerii cu importanță deosebită având numeroase și valoroase utilizări, cum sunt obținerea de fire și fibre (tip bumbac), piele artificială, mase plastice, adeziv, apret, emulgator, în industria cosmetică și farmaceutică, precum și în domeniul medical (fire de sutură), etc.

### **Proprietăți**

Proprietățile fizice și chimice ale poli(alcoolului vinilic) (PAV) depind în cea mai mare măsură de condițiile în care a fost sintetizat poli(acetatul de vinil) de plecare, ca și condițiile de hidroliză (procentul de grupe hidrolizate din polimerul final). Gradul de polimerizare variază de la 500 la 2500 pentru produsele comerciale. În funcție de gradul de hidroliză, conținutul de apă și masa moleculară, poli(alcoolul vinilic) se poate prezenta sub forma unor pulberi sau ca soluție.

### **Reactivi:**

- poli (acetat de vinil)..... 2 g
- NaOH .....1,125 g
- alcool metilic.....22,5 ml

### **Aparatură**

- pahar Berzelius de 100 ml;
- balon cu un gât, de 100 ml;
- refrigerent ascendent (prin care circulă apă); baie de apă (sau cu ulei silionic)

### **Modul de lucru**

**ETAPA I.** Într-un pahar Berzelius de 100ml se prepară o soluție alcoolică din **1,125 g NaOH** în **7,5 ml alcool metilic** (hidroxidul se dizolvă mai întâi în **5 ml de apă distilată** și apoi se adaugă cantitatea indicată de alcool încet în picătură cu ajutorul unei pipete Pasteur).



**ETAPA II.** Concomitent, într-un **balon de 100 ml** prevăzut cu refrigerent și încălzit pe baie de apă (sau ulei siliconic) **la 50°C**, se prepară o soluție clară, din **2 g poli(acetat de vinil)** în **15 ml alcool metilic**.

**ETAPA III.** După completa solvire a polimerului, conținutul balonului se răcește și apoi sub agitare mecanică, se toarnă treptat (în picături) peste soluția de hidroxid din pahar. Reacția se desăvârșește sub agitare, la temperatura mediului ambiant, după un timp de 2 ore de la adăugarea întregii soluții de polimer în alcool. Polimerul precipitat, se filtrează pe pânză Buchner, se spală cu puțin alcool și se usucă.

### ***Scopul lucrării***

Înșușirea tehnicii de saponificare a poli(acetatului de vinil), determinarea indicelui de saponificare și identificarea calitativă a PAV.

Identificarea calitativă a poli (alcoolului vinilic) se face folosind reacția cu **KI**, în mediu de **HCl**. La o soluție apoasă de poli(alcool vinilic) se adaugă câțiva ml de soluție **KI** și se acidulează ușor cu HCl. Apare o colorație albastră, care se închide la culoare treptat în timp. Reacția se efectuează la temperatura camerei, la încălzire colorația dispare. În absența HCl culoarea este verde. Indicele de saponificare se determină prin calcul.