А. Г. Саядян, К. С. Кочарян, А. Г. Азизян и Ж. А. Казарян

Получение поливинилформальэтилаля из водной дисперсии поливинилацетата

II. Влияние условий гидролиза водной дисперсии поливинилацетата на качество поливинилформальэтилаля

При гидролизе водной дисперсии поливинилацетата в присутствии минеральных кислот наблюдается окрашивание полученного гидролизата от темно-желтого до коричневого цвета в зависимости от температуры и концентрации кислоты, а также содержания свободного винилацетата [1]. В литературе имеется указание, что при кислотном алкоголизе спиртового раствора поливинилацетата также наблюдается слабое окрашивание раствора. Для устранения этого явления предлагается в процессе алкоголиза добавлять небольшое количество гидразина [2].

Установлено, что основной причиной окрашивания гидролизата является ацетальдегид, образующийся вследствие гидролиза свободного винилацетата и подвергающийся осмолению в условиях образования поливинилового спирта. Это нежелательное явление можно предотвратить, если при гидролизе водной дисперсии поливинилацетата применить небольшое количество (0,2—0,3%) метабисульфита или бисульфита натрия, которые с альдегидом образуют водорастворимые соединения и тем самым предотвращают его осмоление. В этом случае полученный гидролизат бывает бесцветным или со слабо-желтым оттенком.

Содержание в поливиниловом спирте и, следовательно, в его производных альдегидных смол, даже в небольшом количестве, может заметно ухудшить их качество. Поэтому можно было ожидать, что качество поливинилформальэтилаля в значительной мере будет зависеть от условий гидролиза водной дисперсии поливинилацетата. Для выяснения этого в идентичных условиях из одной и той же партии водной дисперсии поливинилацетата с вязкостью полимера 13,5 сп. были синтезированы три опытных образца поливинилформальэтилаля, которые отличались лишь условиями гидролиза водной дисперсии поливинилацетата. В первом случае гидролиз проводился в присутствии только 1,5% HCl, во втором случае 1,5% HCl и 0,15% перхлората натрия, а в третьем случае 1,5% HCl и 0,25% метабисульфита натрия. Во всех случаях гидролиз проводился при температуре 85°C. Синтезированные партии поливинилформальэтилаля содержали: метилальных групп 21,4%, этилальных групп 17,1% и ацетатных групп 2,6%. Из указанных партий поливинилформальэтилаля были изготовлены соответ-

ственно три партии электроизоляционного лака типа ВЛ-7, содержащие 23,5% полимеров при соотношении поливинилформальэтилаля к фенолформальдегидной смоле марки ФЦ 1,5:1. Этими лаками на станке ОПМ-2 покрывались медные провода диаметром 1,81 мм, причем толщина изоляционной пленки составляла в среднем 0,07 мм*. Ниже приводятся результаты испытаний этих проводов (табл. 1).

Таблица 1

№№ партий лака	Количество образц.	Пробивное напряжение в вольтах (при норме >2000 в)	Эластич. в состоянии поставки ПЭВ-2 5 d		Тепловой удар, 1200°С 2 часа ПЭВ-2 6 d		Термоэластичность при 125° 164 часа ПЭВ-2 5 d		Механич. прочность (при норме >40)
			удов.	неуд.	удов.	неуд.	удов.	неуд.	
1	4	3000—4500	3	1	4	—	2	2	70—145
2	4	5000—7000	3	1	4	—	3	1	100—120
3	4	4000—6000	4	—	4	—	4	—	100—175
серийн. партия	4	4500—6000	4	—	4	—	3	1	60—75

Как видно из приведенных данных, наилучшие результаты получены для партии лака № 3. Электроизоляционная пленка этого лака выдерживала все испытания, не имея ни одного выпада, причем показатели этого лака оказались даже лучше показателей производственных, серийных партий лака. Лаки №№ 1 и 2 имели неудовлетворительные оценки по эластичности в состоянии поставки и по термоэластичности.

Таким образом, можно считать установленным, что применение метабисульфита или бисульфита натрия при гидролизе водной дисперсии поливинилацетата весьма благоприятно влияет на качество поливинилформальэтилаля. Позднее эти данные подтвердились при производственном испытании метода получения поливинилформальэтилаля из водной дисперсии поливинилацетата. Однако в производственных условиях в случае применения при гидролизе метабисульфита натрия наблюдалось нежелательное выделение сероводорода и помутнение гидролизата, по-видимому, в результате образования сульфида железа из-за наличия в эмалированных аппаратах поврежденных участков эмали. Применение же при этих условиях бисульфита натрия не вызывало нежелательных явлений, что дает основание рекомендовать именно бисульфит натрия.

В ы в о д ы

1. Наблюдающееся при гидролизе водной дисперсии поливинилацетата окрашивание гидролизата является следствием осмоления ацетальдегида, образующегося гидролизом свободного винилацетата, содержащегося в водной дисперсии.

* Покрyтие медных проводов электроизоляционными лаками и испытания изоляционной пленки производились на заводе „Москабель“.

2. Применение при гидролизе 0,2—0,3% метабисульфита или бисульфита натрия позволяет получить гидролизат почти бесцветным и прозрачным.

3. Качество поливинилформальдегида намного улучшается в случае применения при гидролизе водной дисперсии поливинилацетата бисульфита натрия.

Ереванский политехнический институт
им. К. Маркса

Кафедра технологии основного органического синтеза

Поступило 15 I 1964

Հ. Գ. Սայադյան, Կ. Ս. Քոչարյան, Ս. Հ. Ազիզյան, Ժ. Ս. Ղազարյան

ՊՈԼԻՎԻՆԻԼՖՈՐՄԱԼԵԹԻԼԱԼԻ ՄՏԱՑՈՒՄԸ ՊՈԼԻՎԻՆԻԼԱՑԵՏԱՏԻ ՋՐԱՅԻՆ ԴԻՍՊԵՐՍԻԱՅԻՑ

11. Պոլիվինիլացետատի ջրային դիսպերսիայի հիդրոլիզի պայմանների ազդեցությունը պոլիվինիլֆորմալդեհիդի որակի վրա

Ա մ փ ո փ ու մ

Պարզված է, որ պոլիվինիլացետատի ջրային դիսպերսիայի հիդրոլիզի պրոցեսում նկատվող գունավորումը հիմնականում հետևանք է ազատ վինիլացետատի հիդրոլիզի շնորհիվ գոյացող քացախալդեհիդի լսեծացման: Այդ անյանկալի հրևույթը կարելի է կանխել հիդրոլիզի պրոցեսում ոչ մեծ քանակով նատրիումի մետաբիսուլֆիտ կամ բիսուլֆիտ օդտագործելով: Կարելի էր սպասել, որ այս դեպքում պոլիվինիլալդեհիդի սպիրտի ու նրա ածանցյալների որակը զգալի չափով պետք է լավանա:

Այս հարցը պարզելու նպատակով պոլիվինիլացետատի միևնույն ջրային դիսպերսիան ենթարկել ենք հիդրոլիզի երեք տարբեր պայմաններում՝ միայն 1,5% HCl-ի ներկայությամբ, 1,5% HCl-ի և 0,15% նատրիումի պիրքլորատի ներկայությամբ, ինչպես նաև 1,5% HCl-ի և 0,25% նատրիումի մետաբիսուլֆիտի ներկայությամբ:

Ստացված երեք նմուշի հիդրոլիզատներից սինթեզել ենք պոլիվինիլֆորմալդեհիդի 3 նմուշ, վերջիններից էլ պատրաստել ՎԼ-7 տիպի էլեկտրամեկուսիչ լաքի 3 նմուշ: Այս լաքերով պատվել են 1,81 մմ տրամագծի պղնձյա լարեր, որոնք ենթարկվել են սահմանված կարգի փորձարկումների: Լավագույն ցուցանիշներ ստացվել են լաքի երրորդ նմուշի դեպքում, այսինքն այն նմուշի, որի ստացման հիդրոլիզի պրոցեսում գործադրվել է նատրիումի մետաբիսուլֆիտը:

Լաքորատորիական հետազոտությունների արդյունքները հետագայում հաստատվել են արտադրական փորձարկումների ընթացքում: Սակայն այս դեպքում նկատվել է, որ նատրիումի մետաբիսուլֆիտի օդտագործումը այնպիսի սարքերում, որտեղ առկա է երկաթ կամ նրա համաձուլվածքը, անջատվում է ծծմբաջրածին և գոյանում երկաթի սուլֆիդ, որը պղտորում է լուծույթը: Այս երևույթը չի նկատվում մետաբիսուլֆիտի փոխարեն նատրիումի բիսուլֆիտ գործադրելիս, որը և հանձնարարում ենք օդտագործելու արտադրական պայմաններում հիդրոլիզի պրոցեսում:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Г. Саядян, Ш. П. Канкян, К. С. Қочарян, А. А. Айвазян. Научно-технический сборник ГНТК АрмССР, химия и хим. технология 4, 4 (1962).
2. Патент США 2862916, 1958 [С. А. 53, 5754 (1959)].