

ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИВИНИЛФОРМАЛЬЭТИЛАЛЯ ИЗ ВОДНОЙ ДИСПЕРСИИ ПОЛИВИНИЛАЦЕТАТА

IV. ОПТИМАЛЬНЫЕ УСЛОВИЯ АЦЕТАЛИРОВАНИЯ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА ФОРМАЛЬДЕГИДОМ И АЦЕТАЛЬДЕГИДОМ В СРЕДЕ ГИДРОЛИЗАТА

А. Г. САЯДЯН и А. Г. АЗИЗЯН

Изучено постадийное ацеталирование поливинилового спирта (ПВС) формальдегидом и ацетальдегидом в среде гидролизата с целью нахождения наиболее целесообразных и экономичных условий получения поливинилформальэтилаля (ПВФЭ). Установлено, что первую стадию ацеталирования целесообразно вести при 60°C в течение трех часов при соотношении формальдегида к ПВС 0,35 моль/моль, а вторую стадию начать при 3° и в течение 8 часов повышать температуру до 55—60° при соотношении ацетальдегида к ПВС соответственно 0,55—0,50 моль/моль. Подобное изменение технологического режима процесса получения ПВФЭ позволит на половину уменьшить расход ацетальдегида, что должно привести к значительному экономическому эффекту.

В предыдущем сообщении [1] рекомендовалось первую стадию процесса (ацеталирование формальдегидом) вести в течение 4,5—5 часов при 55° и соотношении формальдегида к ПВС 0,35 моль/моль, а вторую стадию процесса (ацеталирование ацетальдегидом) вести в течении 6 часов в температурном интервале 5—40° при соотношении ацетальдегида к ПВС 0,8—0,9 моль/моль. При дальнейшем рассмотрении этого вопроса с практической стороны выяснилось, что вышеупомянутые рекомендации не являются наилучшими с технологической и экономической точек зрения.

Действительно, рекомендованное выше соотношение ацетальдегида к ПВС превышает теоретическое примерно в шесть раз, что приводит к большому и безвозвратному расходу ацетальдегида. Выбор большого соотношения ацетальдегида к ПВС был продиктован тем, что при ацеталировании ПВС в гетерогенной среде скорость реакции сильно замедляется вследствие выпадения полимера, а большой избыток ацетальдегида позволяет ускорить процесс и тем самым достичь нужной степени ацеталирования [2]. Следует отметить, что в существующем промышленном методе получения поливинилформальэтилаля при ацеталировании в водной среде также применяется высокое соотношение ацетальдегида к поливиниловоу спирту [3]; при этом конечная температура процесса ограничивается 40°.

Очевидно, высокая степень ацеталирования во второй стадии процесса может быть достигнута и при относительно небольшом избытке ацетальдегида путем повышения конечной температуры ацета-

лирования, однако опасность комкообразования полимера и, следовательно, снижения степени ацеталирования ограничивала эту возможность.

Наши последующие исследования показали, что подобное явление наблюдается в случае ацеталирования ПВС относительно низкой степени полимеризации и сравнительно невысокого содержания метилальных групп после первой стадии ацеталирования. Между тем, в случае ацеталирования ПВС относительно высокой степени полимеризации и сравнительно большого содержания метилальных групп, при соблюдении определенного температурного режима можно получить ПВФЭ нормальной агрегации с высоким содержанием ацетальных групп и при небольшом избытке ацетальдегида путем некоторого повышения конечной температуры ацеталирования. Подобное изменение приводит к значительному экономическому эффекту.

Вместе с тем, с технологической точки зрения оказалось более целесообразным несколько изменить температурный режим первой стадии ацеталирования. В предыдущей работе [1] было показано, что с повышением температуры скорость реакции значительно возрастает, и это приводит к большому сокращению продолжительности. Ограничение температуры первой стадии ацеталирования 55° , рекомендованное в цитируемой выше работе, было вызвано опасением образования нерастворимого в реакционной среде полимера.

Однако, последующие наблюдения показали, что наличие в гидролизате уксусной кислоты исключает это нежелательное явление.

Экспериментальная часть

Полимеризация винилацетата проводилась в условиях, несколько отличающихся от описанных ранее [4]. Система эмульсионной полимеризации имела следующий состав: винилацетат 46%; поливиниловый спирт 3,5% (с вязкостью исходного полимера 18—22 сантипуаз); бикарбонат натрия 0,35% (рН среды при этом 8,5—9,5); персульфат аммония 0,15%; воды 50%.

После нагрева реакционной массы до 65° задавалось 20% необходимого количества винилацетата, а спустя 40—50 минут остальное количество подавалось непрерывно в течение 1,5—2 часов. Температура процесса в пределах 65 — 67° , продолжительность полимеризации 5 часов, считая с момента загрузки первой порции винилацетата. Полученная таким образом водная дисперсия поливинилацетата (ПВА) содержала 0,3—0,5% свободного мономера и 48,5—49,0% сухого остатка, а вязкость ПВА (10%-ного раствора в бензоле) колебалась в пределах 15—20 *сп*. Далее водная дисперсия ПВА разбавлялась водой до содержания 12—13% сухого остатка и подвергалась гидролизу при температуре 85° в присутствии 1,5% HCl и 0,3% бисульфата натрия [5]. Полученный таким образом гидролизат содержал 7,0—7,5% ПВС и около 7% уксусной кислоты; кроме того, опре-

делялось содержание ацетатных групп в ПВС, которое составляло 2,7—3,5%, а также вискозиметрически определялась степень полимеризации ПВС, которая колебалась в пределах 620—730. Ацеталирование в гидролизате ПВС указанных характеристик проводилось в установленной на водяной бане трехтубусной литровой колбе, снабженной мешалкой, обратным холодильником, термометром и терморегулятором.

Во всех опытах первая стадия ацеталирования проводилась при постоянных условиях: соотношение формальдегида к ПВС=0,35 моль/моль, температура ацеталирования 60°, продолжительность процесса 3 часа. По окончании первой стадии ацеталирования реакционная масса охлаждалась до 3° и бралась проба для определения метилальных групп в частично ацеталированном ПВС, содержание которых составляло 22,5—23,2%. Вторая стадия ацеталирования начиналась при 3°, и в течение 8 часов температура повышалась до 55 или 60°. Эти опыты велись при трех различных молярных соотношениях ацетальдегида к ПВС—40:100; 45:100; 50:100, причем, во всех случаях ацетальдегид подавался в реакционную среду в течение 10—15 минут. Предварительными опытами было установлено, что на агрегацию ПВФЭ в значительной степени влияет скорость повышения температуры в течении установленного времени: при слишком быстром повышении температуры наблюдается образование крупнозернистого, иногда комкообразного продукта, при слишком медленном повышении температуры возможно образование мелкого, иногда порошкообразного ПВФЭ. Для получения мелкозернистого ПВФЭ при указанных выше условиях наиболее целесообразен следующий температурный режим: по окончании подачи ацетальдегида в течение часа температура повышается до 10°, далее при 10—12° выдерживается 1 час, затем по возможности равномерно в течение 1 часа температура повышается до 20° и выдерживается при 20° 1 час, наконец, в течение последующих четырех часов температура доводится до 55 или 60°.

Таблица 1

Содержание ПВС в гидролизате, %	Содержание метилальных групп после 1 стадии, %	Температурный режим, °С	Соотношение ацетальдегида к ПВС	Результат полярографического анализа, %			Агрегация ПВФЭ
				метилальных групп	этилальных групп	сумма альдегидов	
7,2	22,7	3—60	50—100	21,0	16,9	44,2	Мелкозернист.
6,9	23,2	3—60	45:100	21,5	15,7	43,7	.
7,4	23,0	3—60	40:100	21,2	15,0	42,5	Крупнозернист.
7,3	22,8	3—55	50:100	20,9	17,3	44,5	Мелкозернист.
7,0	23,1	3—55	45:100	21,1	15,6	43,0	Крупнозернист.
7,1	22,5	3—55	40:100	20,8	14,8	41,8	С комками

Результаты описанных опытов приводятся в таблице 1, из которой видно, что ПВФЭ, полученный в опытах 1, 2 и 4, как по содержанию ацетальных групп, так и по агрегации вполне соответствует установленным требованиям (согласно ГОСТ-у содержание метилальных групп в ПВФЭ должно быть не менее 20%, а сумма альдегидов должна превышать 43%). Следовательно, при доведении конечной температуры ацеталирования до 60° соотношение ацетальдегида к ПВС можно уменьшить до 50:100, а при доведении конечной температуры до 55°C это соотношение может быть уменьшено до 55:100.

Ереванский политехнический институт
им. К. Маркса

Поступило 18 I 1966

ՊՈԼԻՎԻՆԻԼՖՈՐՄԱԼԷԹԻԼԱԼԻ ՍՏԱՑՈՒՄԸ ՊՈԼԻՎԻՆԻԼԱՑԵՏԱՏԻ ՋՐԱՑԻՆ ԴԻՍՊԵՐՍԻԱՑԻՑ

IV. ՊՈԼԻՎԻՆԻԼՍՊԻՐՏԸ ՄՐՋՆԱԼԴԵԶԻԴՈՎ ԵՎ ՔԱՑԱԽԱԼԴԵԶԻԴՈՎ ՀԻԳՐՈԼԻՋԱՏԻ
ՄԻՋԱՎԱՅՐՈՒՄ ԱՑԵՏԱԼԱՑՆԵԼՈՒ ՕՊՏԻՄԱԼ ՊԱՅՄՆԵՐԸ

Հ. Գ. ՍԱՅԱԴՅԱՆ և Ա. Հ. ԱԶԻԶՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ու մ

Ներկա ուսումնասիրության նպատակն է եղիլ պոլիվինիլացետատի ջրալին դիսպերսիայի հիդրոլիզով ստացված խառնուրդում պոլիվինիլսպիրտը մրջնալիզինով և քաղախալիզինով հաջորդաբար ացետալացման ենթարկելով պոլիվինիլֆորմալէթիլալ ստանալու համար առավել նպատակահարմար պայմանների ընտրությունը:

Պարզվել է, որ ացետալացման առաջին փուլը (ացետալացում մրջնալիզինով) նպատակահարմար է կատարել 60°-ում, 3 ժամ տեղումը լամբ, ռեակցիոն միջավայրում ունենալով 1 մոլ պոլիվինիլսպիրտի նկատմամբ 0,35 մոլ մրջնալիզինի: Այդ դեպքում ստացված պոլիմերում ապահովվում է ոչ պակաս քան 22,5 տոկոս մեթիլալի խմբերի պարունակությունը:

Ացետալացման երկրորդ փուլում ջերմաստիճանի բարձրացումը մինչև 55—60°, նախկին 40°-ի փոխարեն և պրոցեսի տեղումը կապարացումը 2 ժամով հնարավորություն է տալիս քաղախալիզինի ծախսը նախկինի նկատմամբ պակասեցնել մոտ կիսով չափ: Առաջարկվում է ացետալացման երկրորդ փուլն սկսել 3°-ում և 3 ժամվա ընթացքում աստիճանաբար բարձրացնել մինչև 55 կամ 60°, ռեակցիոն միջավայրում ունենալով 0,55—0,50 մոլ քաղախալիզինի 1 մոլ պոլիվինիլսպիրտի դիմաց: Այս պայմաններում ստացված պոլիվինիլֆորմալէթիլալը պարունակում է սահմանված քանակով ացետալալի խմբեր և այն ստացվում է նորմալ հատիկավորությամբ:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Г. Саядян, К. С. Кочарян, Изв. АН АрмССР, ХН, 17, 699 (1965).
2. С. Н. Ушаков, Поливиниловый спирт и его производные, т. I, АН СССР, Ленинград, 1960 г.
3. А. Ф. Николаев, Синтетические полимеры и пластические массы на их основе, „Химия“, Ленинград, 1964 г.
4. А. Г. Саядян, Ш. Б. Канкян, К. С. Кочарян, А. А. Айвазян, Научно-техн. сб. ГНТК АрмССР, Хим. и хим. техн. 4, (1962).
5. А. Г. Саядян, Авт. свид. № 171561, Бюллетень № 11 (1965 г.).