

## ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИВИНИЛФОРМАЛЯ

### IV. ОСАЖДЕНИЕ ПОЛИВИНИЛФОРМАЛЯ ИЗ РЕАКЦИОННОЙ СМЕСИ

А. Е. АКОПЯН, М. Б. ОРДЯН и Л. А. САРКИСЯН

Ереванский отдел научно-исследовательского и проектного института  
 полимеризационных пластмасс

Поступило 8 X 1968

Показано, что осаждение поливинилформалья из реакционной смеси сильно зависит от концентрации полимера и уксусной кислоты, скорости подачи осадителя, температуры и интенсивности перемешивания.

Наличие в поливинилформале незначительных количеств примесей серной и уксусной кислот сильно понижает, а наличие незначительных количеств солей (сульфата, карбоната и ацетата натрия) в некоторой степени повышает термостабильность полимера, не влияя на его диэлектрические показатели.

Рис. 2, табл. 2, библиография 3.

Ранее было показано [1—3], что растворимый поливинилформаль получается при проведении процессов полимеризации винилацетата и ацеталирования поливинилацетата в водно-уксуснокислом растворе.

В данной работе рассматриваются процессы осаждения поливинилформалья из реакционной смеси, промывки и стабилизации.

Полнота процесса отмывки осажденного поливинилформалья от уксусной и серной кислот, безусловно, зависит от его агрегатного состояния. Лучшие результаты получаются при осаждении поливинилформалья в виде мелкозернистого материала или порошка. Однако, попытка осадить поливинилформаль из исходного раствора путем его разбавления водой не увенчалась успехом; полимер при этом выделялся в виде липкой массы. Выяснилось, что полимер в виде мелкозернистого материала можно осадить только при строго определенных условиях: концентрации полимера и уксусной кислоты в исходном растворе, температуры процесса, скорости подачи осадителя и числа оборотов мешалки.

Выбор оптимальных условий проведения процессов осаждения производился путем определения грануляции и термостабильности осажденного поливинилформалья.

### Экспериментальная часть

Реакционная смесь, полученная при ацеталировании поливинилацетата формальдегидом в гомогенной среде, имеет следующий со-

став (%): поливинилформаль — 19—20, уксусная кислота — 51—50, формальдегид — 0,3—0,8, серная кислота — 2,5—3, вода — 25—26.

Процесс осаждения поливинилформала из раствора осуществлялся в трехтубусной круглодонной литровой колбе, снабженной механической мешалкой, термометром и капельной воронкой. Осаждение производилось медленным добавлением воды из капельной воронки к непрерывно перемешиваемой реакционной смеси. Однако, независимо от скорости подачи воды и числа оборотов мешалки, реакционная смесь не обеспечивала выделение полимера в виде мелкозернистого материала.

Поэтому в первых опытах изучалось влияние концентрации поливинилформала и уксусной кислоты в растворе на процесс осаждения полимера. Установлено, что порог осаждения, т. е. помутнение раствора, начинается при снижении содержания уксусной кислоты в среде до 35—36%.

Существенное влияние на грануляцию осажденного поливинилформала оказывает концентрация полимера в растворе. С целью определения концентрации поливинилформала в растворе, обеспечивающей осаждение полимера в виде зерен, определенное количество исходного раствора разбавлялось различными количествами 40—45%-ного водного раствора уксусной кислоты, и из полученных разбавленных растворов проводилось осаждение полимера водой. Данные опытов этой серии приведены в таблице 1.

Таблица 1

Зависимость грануляции полимера от соотношения  
исходного раствора и разбавителя

| Соотношение<br>исходного ра-<br>створа и раз-<br>бавителя, в. ч. | Грануляция,<br>мм | Соотношение<br>исходного ра-<br>створа и раз-<br>бавителя, в. ч. | Грануляция,<br>мм |
|------------------------------------------------------------------|-------------------|------------------------------------------------------------------|-------------------|
| 1:0,10                                                           | липкая масса      | 1:1,25                                                           | 1 — 2             |
| 1:0,25                                                           | " "               | 1:1,5                                                            | 0,5—1             |
| 1:0,5                                                            | 7—8               | 1:2,0                                                            | 0,5—1             |
| 1:0,75                                                           | 5—6               | —                                                                | —                 |
| 1:1,0                                                            | 3—4               | —                                                                | —                 |

Из приведенных данных видно, что существует переходная концентрация поливинилформала в растворе, выше которой полимер выделяется в виде липкой массы. Этой переходной концентрацией является 15—16%, т. е. соотношение разбавителя и раствора, равное 0,25:1. Кроме того, эти данные показывают, что размеры зерен осажденного поливинилформала уменьшаются с увеличением соотношения разбавителя и раствора. Поливинилформаль с размерами зерен 1,0—2,0 мм, обеспечивающими его эффективную промывку и стабилизацию, получается при соотношении разбавителя и раствора, равном

1,25+1,5:1, т. е. оптимальная концентрация поливинилформала в растворе составляет 7—8%.

Во второй серии опытов изучалось влияние скорости подачи воды и температуры процесса на размеры зерен осажденного поливинилформала. Осаждение полимера производилось при соотношении раствора и разбавителя, равном 1:1,5, и числе оборотов мешалки 150 об/мин. Расход воды при полном осаждении поливинилформала составлял 0,5—0,6 в. ч. на 1 в. ч. разбавленного раствора.

Таблица 2

Зависимость грануляции полимера от скорости подачи воды и температуры

| Скорость подачи воды, г/мин | Размеры зерен в мм при различных температурах, °С |       |       |     |      | Примечание                                                                                        |
|-----------------------------|---------------------------------------------------|-------|-------|-----|------|---------------------------------------------------------------------------------------------------|
|                             | 5                                                 | 10    | 15    | 20  | 25   |                                                                                                   |
| 1,5                         | 0,5—1                                             | 0,5—1 | 0,5—1 | 1—2 | 2—3  | Во всех опытах было взято 100 мл лака, скорость перемешивания раствора составляла 130—150 об/мин. |
| 2,0                         | 1 — 2                                             | 0,5—1 | 0,5—1 | 1—2 | 2—3  |                                                                                                   |
| 2,5                         | 2 — 3                                             | 0,5—1 | 1 — 2 | 2—3 | 3    |                                                                                                   |
| 5                           | 3 — 5                                             | 1 — 2 | 1 — 2 | 2—3 | 3—5  |                                                                                                   |
| 8                           | 5 — 7                                             | 3 — 5 | 2 — 3 | 3—5 | 5—7  |                                                                                                   |
| 16                          | 7 — 10                                            | 5 — 7 | 3 — 5 | 5—7 | 7—10 |                                                                                                   |

Данные таблицы 2 показывают, что при увеличении скорости подачи воды при осаждении поливинилформала размеры зерен увеличиваются и становятся более неравномерными. Мелкозернистый полимер осаждается в том случае, когда скорость подаваемой воды составляет 2,5—5,0 г/мин. Дальнейшее увеличение скорости подачи воды на размер зерен существенного влияния не оказывает.

Поливинилформаль не растворим в смеси вода—уксусная кислота, в которой концентрация последней ниже 35%. Поэтому наиболее важной является скорость подачи того количества воды, которое вызывает помутнение исходного раствора. Если скорость подачи воды до помутнения раствора значительно превышает норму (больше 5,0 г/мин), то вследствие неравномерного разбавления реакционной среды частицы осажденного полимера превращаются в комья. Расход воды до помутнения раствора составляет около 25% общего количества воды, необходимого для полного осаждения полимера. В этот первоначальный период подачи воды важное значение имеют также температура процесса осаждения и интенсивность перемешивания смеси. Понижение температуры при постоянной скорости подачи воды и перемешивании раствора приводит к уменьшению размеров частиц осадка, но при температуре 5° и ниже осаждению зернистого, твердого полимера препятствует значительное возрастание вязкости среды. Поэтому наилучшие результаты получаются в температурном интервале 10—15°.

Таким образом, для осаждения поливинилформаль из реакционной смеси в виде мелкозернистого материала требуется предварительное разбавление реакционной смеси 40–45%-ным водным раствором уксусной кислоты до соотношения растворителя и раствора 1,25+1,5:1. Затем осаждение полимера производится при 10–15° и интенсивном перемешивании смеси (130–150 об/мин.) путем медленной подачи воды, расход которой для полного осаждения составляет 0,6 г на 1 г разбавленного раствора, причем 25% этого количества следует подавать со скоростью 2,5–5 г/мин до помутнения раствора, а затем скорость подачи воды можно повысить до 15 г/мин.

Поливинилформаль в виде порошка можно осаждать, если подавать его разбавленным раствором со скоростью 15–20 г/мин в воду, взятую в 5–10-кратном от раствора количестве, соблюдая те же условия, а именно: соотношение разбавителя и раствора, температуру и интенсивность перемешивания смеси. Подачу раствора в осадитель можно продолжать до достижения концентрации уксусной кислоты в растворе 30–35%.

В опытах третьей серии изучался процесс промывки и стабилизации осажденного поливинилформаль. Полное удаление остатков серной и уксусной кислот требует многократной промывки осадка водой, что приводит к расходу боль-

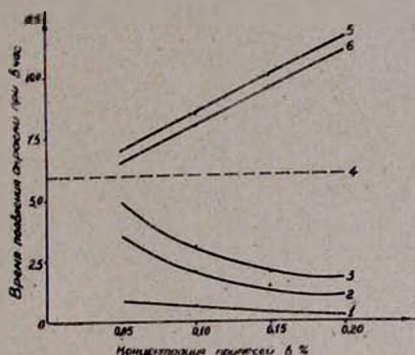


Рис. 1. Зависимость интенсивности окрашивания от концентрации примесей при 150°; 1— $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; 2— $\text{CH}_3\text{COOH}$ ; 3— $\text{CH}_2\text{O}$ ; 4—эталон; 5— $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ; 6— $\text{CH}_3\text{COONa}$ .

шого количества воды и снижению производительности процесса. Для определения расхода воды на промывку оказалось необходимым установить влияние примесей на термостабильность поливинилформаль.

В качестве искусственных примесей были выбраны серная и уксусная кислоты и их натриевые соли: первые остаются в полимере после его промывки, а последние образуются при стабилизации полимера щелочным реагентом. В этих опытах использовался порошкообразный многократно промытый и высушенный поливинилформаль, отдельные образцы которого выдерживались при 35° в течение 3 часов в водных растворах ацетата и сульфата натрия, уксусной и серной кислот, концентрации которых варьировались, и сушились в вакууме при 50° до постоянного веса. Далее образцы выдерживались в термостате при 125, 150, 175, 200° и через определенные промежутки времени определялась их окрашиваемость. Полученные в этих опытах результаты изображены в виде графиков (рис. 1–2).

Приведенные данные показывают, что из испытанных реагентов лишь серная и уксусная кислоты ускоряют процесс окрашивания об-

разцов. Наиболее эффективной является серная кислота и эффективность воздействия возрастает с повышением ее концентрации. Уже при  $125^\circ$  в течение 30 минут образец, обработанный 0,1%-ным раствором серной кислоты, приобретает темно-серый цвет, а при  $180^\circ$  чернеет и становится совершенно хрупким.

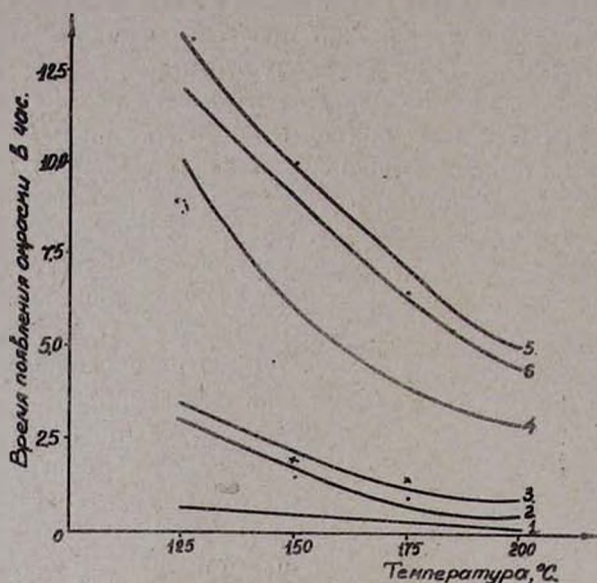


Рис. 2. Зависимость скорости окрашивания от температуры при содержании примеси 0,15%: 1 —  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; 2 —  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ; 3 —  $\text{CH}_3\text{O}$ ; 4 — эталон; 5 —  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ; 6 —  $\text{CH}_3\text{COONa}$ .

Воздействие уксусной кислоты на окрашиваемость полимера проявляется гораздо слабее, чем серной кислоты, но при высоких температурах ( $175\text{--}200^\circ$ ) становится достаточно ощутимым. Из этих же данных видно, что наличие небольших количеств сульфата и ацетата натрия в полимере, приводит к некоторому повышению его термостабильности. Это явление, по-видимому, может быть объяснено дезактивацией свободных радикалов, возникающих при окислительных процессах и вызывающих цепную реакцию деструкции полимера.

Таким образом, наличие в поливинилформале даже незначительных примесей серной и уксусной кислот совершенно нежелательно, а наличие незначительных количеств солей, наоборот, в некоторой степени повышает термостабильность полимера, не оказывая заметного влияния на его диэлектрические показатели. Поэтому оказалось более целесообразным число промывок осажденного поливинилформала снизить с 20 до 5, а остальную кислотность (0,5—7%) нейтрализовать слабым раствором щелочи, т. е. подвергнуть полимер щелочной стабилизации. Удовлетворительные результаты получаются при обработке мелкозернистого материала 0,05%-ным раствором бикарбоната натрия при  $35\text{--}40^\circ$  и перемешивании.

## ՊՈԼԻՎԻՆԻԼՖՈՐՄԱԼԻ ՍՏԱՑՈՒՄ

## IV. ՌԵԱԿՏԻՈՆ ԿԱՌՆՈՒՐԻՑ ՊՈԼԻՎԻՆԻԼՖՈՐՄԱԼԻ ՆՍՏԵՑՈՒՄԸ

2. Ե. ՀԱԿՈՐՅԱՆ, Մ. Բ. ՕՐԴՅԱՆ և Լ. Հ. ՍԱՐԳՍՅԱՆ

## Ա մ փ ո փ ու մ

Պոլիվինիլֆորմալի ստացման տեխնոլոգիական ցիկլում կարևոր նշանակություն ունեն հեակցիոն միջավայրից նրա անջատման և մաքրման պրոցեսները: Յուրյ է տրված, որ հեակցիոն միջավայրից պոլիվինիլֆորմալի նստեցումը խիստ կախված է միջավայրում նրա կոնցենտրացիայից, նստեցնող կոմպոնենտի տրման արագությունից, միջավայրի ջերմաստիճանից և խառնման ինտենսիվությունից:

Հաստատված է, որ տարբեր ջերմաստիճաններում պոլիվինիլֆորմալի ջերմային փորձարկման ժամանակ պոլիմերի մեջ ծծմբական և քացախային թթուների (հատկապես ծծմբական թթվի) առկայությունը խիստ իջեցնում է ջերմային ներգործության նկատմամբ նրա դիմադրողականությունը, իսկ որոշ աղերի ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaOCOCH}_3$ ) ներկայությունը, ընդհակառակը, համեմատաբար բարձրացնում է պոլիվինիլֆորմալի ջերմակայունությունը:

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Е. Акопян, М. Б. Ордян, Л. А. Саркисян, Дж. Х. Саркисян, С. Х. Геворкян, Арм. хим. ж., 22, 442 (1969).
2. А. Е. Акопян, М. Б. Ордян, Л. А. Саркисян, Дж. Х. Саркисян, Арм. хим. ж., 22, 627 (1969).
3. А. Е. Акопян, М. Б. Ордян, Л. А. Саркисян, Дж. Х. Саркисян, Р. Г. Геворкян, Арм. хим. ж., 22, 727 (1969).