

В литературе имеется много данных относительно непосредственного ацеталирования поливинилацетата в различных растворителях: в спиртах, эфирах, уксусной кислоте и др. [3—10]. Однако, ни один из описанных в литературе методов не обеспечивает получение хорошо растворимого в доступных растворителях поливинилформала.

Выбор водного раствора уксусной кислоты — среды для ацеталирования поливинилацетата, обуславливается тем, что процесс полимеризации винилацетата с получением поливинилацетата также осуществляется в водно-уксуснокислой среде, что позволяет резко сократить число необходимых операций и упростить технологические процессы получения поливинилформала. При этом отпадает и надобность выделения поливинилацетата из реакционной среды, его промывка, сушка и растворение в уксусной кислоте. Значительно упрощается процесс регенерации растворителя, так как сама уксусная кислота образуется в процессе ацеталирования поливинилацетата и, таким образом, устраняется ввод нового компонента в реакционную смесь.

Экспериментальная часть

С целью получения растворимого поливинилформала и установления оптимальных условий ацеталирования поливинилацетата по выбранному способу проводились опыты по следующей методике. К реакционной смеси, полученной при полимеризации винилацетата в водном растворе уксусной кислоты в присутствии персульфатного инициатора и регулятора полимеризации [1], добавлялись определенные количества катализатора—соляной или серной кислот и формалина. О ходе ацеталирования судили по результатам анализа на содержание ацетальных и ацетатных групп во взятых через каждые 3—4 часа пробах. После завершения процесса ацеталирования реакционная смесь разбавлялась 40%-ным водным раствором уксусной кислоты при соотношении разбавитель:реакционная смесь 1:1; из этого раствора поливинилформаль осаждался в виде порошка при медленном добавлении воды к смеси и интенсивном ее перемешивании. Осажденный порошкообразный полимер выделяли из маточного раствора фильтрованием, промывали сначала водой, а затем слабым раствором карбоната натрия (0,03—0,05%) и сушили при 70—75° в течение 4—5 часов.

Проводилась серия опытов с целью определения зависимости процесса ацеталирования поливинилацетата и растворимости получаемого поливинилформала от молекулярного веса и концентрации исходного полимера, температуры реакции, концентрации формальдегида и среды ацеталирования.

Влияние молекулярного веса поливинилацетата и температуры процесса на растворимость поливинилформала. Полимеризация винилацетата проводилась по описанной ранее рецептуре [2].

Температура реакции ацеталирования изменялась в пределах 60—85°, а молекулярный вес поливинилацетата—от 8600 до 57000.

В качестве растворителя при определении растворимости поливинилформала использовалась смесь хлорбензола и этилцеллозольва в равном соотношении 1:1. Полимер считался растворимым, когда

его 12,5%-ный раствор в смеси растворителей при длительном хранении не подвергался желатинизации.

Полученные результаты приведены в таблице.

Таблица

Зависимость растворимости полимера от условий
ведения процесса

Температура, °С	Молекулярный вес исходного ПВА	Содержание функциональных групп, %		Растворимость ПВФ в смеси этилцеллозоля и хлорбензола = 1:1
		—OCH ₂ O—	—OSOCH ₃ —	
60	57000	34,8	4,6	не растворим
		35,0	6,1	
60	20000	33,3	5,5	растворим
		34,2	4,6	
		34,5	4,3	
		31,5	4,6	
60	140000	33,4	5,1	растворим
		33,6	4,2	
		34,7	4,7	
		35,8	4,1	
		34,3	4,2	
60	8600	35,1	3,8	растворим
		36,1	4,3	
70	57000	35,2	5,9	не растворим
70	20000	34,7	5,0	не растворим
85	20000	35,7	6,2	не растворим

Эти данные показывают, что при продолжительности ацеталирования поливинилацетата 20 часов и температуре процесса 60° изменение молекулярного веса исходного полимера в пределах 8600 до 57000 на содержание ацетатных и ацетальных групп в получаемом поливинилформале заметного влияния не оказывает, однако резко изменяет его растворимость. Так, например, поливинилацетат с молекулярным весом 8600—20000 дает растворимый, а поливинилацетат с молекулярным весом 57000—нерастворимый поливинилформаль.

На растворимость поливинилформала аналогичное влияние оказывает также повышение температуры реакции. При использовании поливинилацетата с молекулярным весом 20000 и при проведении процесса его ацеталирования при различных температурах, например, при 60 и 85°, получается, соответственно, растворимый и плохо растворимый поливинилформаль. Следует отметить, что при проведении полимеризации винилацетата в тех же условиях, но без применения регуляторов полимеризации, образуется разветвленный поливинилацетат и, независимо от молекулярного веса и температуры процесса ацеталирования, он не дает хорошо растворимого поливинилформала.

Воздействие высокой температуры при ацеталировании на растворимость поливинилформала, возможно, объясняется образованием межмолекулярных связей между отдельными макромолекулами линейного поливинилформала. Влияние же наличия регуляторов при

полимеризации винилацетата на растворимость получаемого поливинилформаль связано с уменьшением степени полидисперсности и разветвленности поливинилацетата [2].

Зависимость скорости ацеталирования от концентрации поливинилацетата. Проводились две серии опытов при температуре 60° , при которых концентрация поливинилацетата в исходном растворе изменялась в пределах от 20 до 35% . В первой серии в качестве катализатора была использована 36% соляная кислота ($4,2\%$ от смеси), а во второй серии — концентрированная серная кислота ($3,0\%$ от веса смеси). Результаты изображены в виде графиков (рис. 1 и 2).

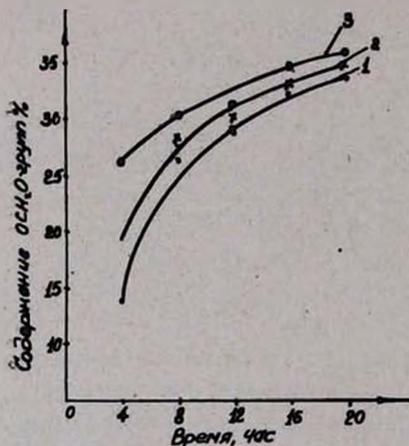


Рис. 1. Зависимость скорости ацеталирования от концентрации поливинилацетата в ацетилирующей смеси (в присутствии HCl): 1 — 36% ПВА; 2 — 25% ПВА; 3 — 20% ПВА.

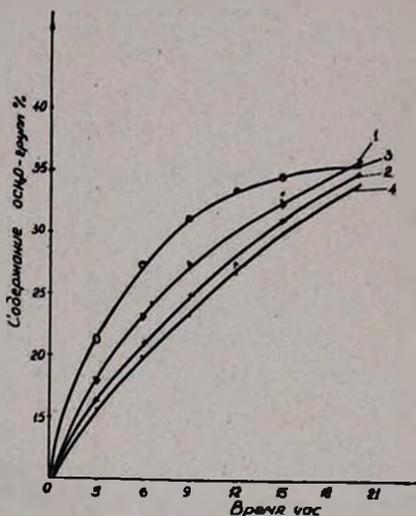


Рис. 2. Зависимость скорости ацеталирования от концентрации поливинилацетата в ацетилирующей смеси (в присутствии H_2SO_4): 1 — 20% ПВА; 2 — 25% ПВА; 3 — 30% ПВА; 4 — 35% ПВА.

На основании приведенных результатов можно заключить, что повышение концентрации поливинилацетата в исходном растворе приводит к ускорению процесса ацеталирования и незначительному увеличению степени ацеталирования конечного продукта. Однако, увеличение концентрации полимера в растворе лимитируется вязкостью среды.

При применении в качестве катализатора соляной или серной кислот указанных выше концентраций не наблюдается заметного различия ни в скорости, ни в степени ацеталирования конечного продукта.

Но в качестве катализатора серная кислота имеет перед соляной кислотой некоторое преимущество: она менее корродирует и позволяет получить полимер более светлого цвета, хотя и с теми же диэлектрическими показателями, что и полимер, полученный при использовании соляной кислоты.

Зависимость скорости реакции от концентрации катализатора. Из испытанных при ацеталировании поливинилацетата в качестве катализаторов минеральных кислот, ароматических сульфокислот и ионообменных смол наиболее подходящими в водно-уксуснокислой среде оказались HCl и H_2SO_4 , в присутствии которых проводились все исследования.

При опытах данной серии концентрация соляной кислоты изменялась в пределах от 2,3 до 7,0%, а серной кислоты—от 2,0 до 5,0%.

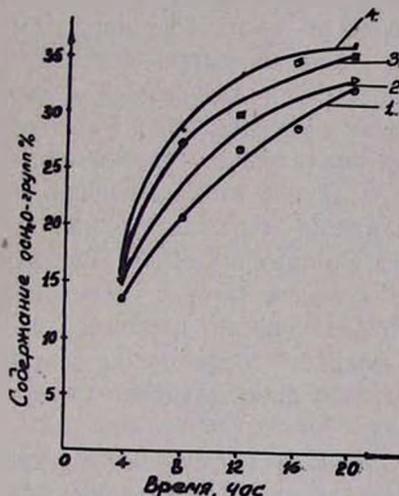


Рис. 3. Зависимость скорости ацеталирования поливинилацетата от количества катализатора (HCl): 1—2,3; 2—3,6; 3—4,2; 4—7,0% HCl .

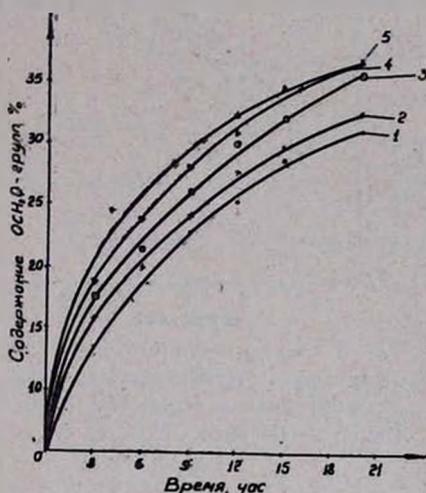


Рис. 4. Зависимость скорости ацеталирования поливинилацетата от количества катализатора (H_2SO_4): 1—2,0; 2—2,5; 3—3,0; 4—3,5; 5—5,0% H_2SO_4 .

Результаты изображены в виде графиков (рис. 3 и 4). Они показывают, что увеличение концентрации катализатора в реакционной среде приводит к значительному увеличению скорости реакции ацеталирования; так, например, при концентрации H_2SO_4 2,0% и 5,0% содержание формильных групп в полимере через 9 часов после начала реакции составляет 22 и 30%, соответственно. Примерно такая же картина наблюдается при изменении концентрации соляной кислоты. Однако, увеличение концентрации катализатора одновременно увеличивает расход щелочи на его нейтрализацию и затрудняет последующий процесс—осаждение поливинилформальда из гомогенного раствора водой. Поэтому оптимальной концентрацией катализатора можно принять 2,5—3,5%, что позволяет завершить процесс через 20—25 часов.

Зависимость скорости реакции от концентрации формальдегида. Для полного ацеталирования одного моля поливинилацетата теоретический расход формальдегида составляет 0,5 моля. Поэтому при изучении влияния мольного соотношения исходных компонентов на глубину реакции ацеталирования проводились опыты, при которых

количество формальдегида варьировалось в пределах от 0,5 до 1,2 моля на моль поливинилацетата. Полученные результаты изображены в виде графика (рис. 5).

Приведенные данные показывают, что уменьшение избыточного количества формальдегида значительно увеличивает продолжительность ацеталирования.

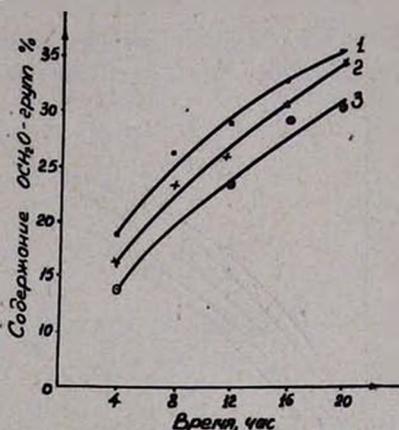


Рис. 5. Зависимость степени ацеталирования поливинилацетата от количества формальдегида: 1—1,2 моля CH_2O ; 2—1,0 моля CH_2O ; 3—0,5 моля CH_2O .

Например, при мольном соотношении 1,2 и 0,5 содержание метилальных групп в полимере до 25% достигается через 8 и 16 часов, соответственно, т. е. в этом интервале скорость реакции уменьшается в два раза. Однако, увеличение избыточного количества формальдегида в реакционной среде, с другой стороны, приводит к увеличению расхода формальдегида на единицу продукта. Поэтому целесообразнее за счет увеличения продолжительности процесса снизить мольное соотношение формальдегид : поливинилацетат до 0,6—0,7 : 1,0.

Зависимость скорости реакции от концентрации уксусной

кислоты. Так как ацеталирование поливинилацетата проводится в водном растворе уксусной кислоты, определенный интерес представляло также изучение влияния концентрации уксусной кислоты на

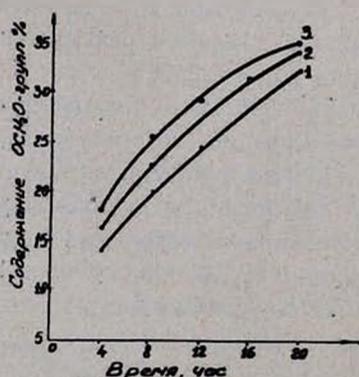


Рис. 6. Зависимость степени ацеталирования поливинилацетата от концентрации ацеталирующей среды: 1—41,2; 2—48,4; 3—54,0%.

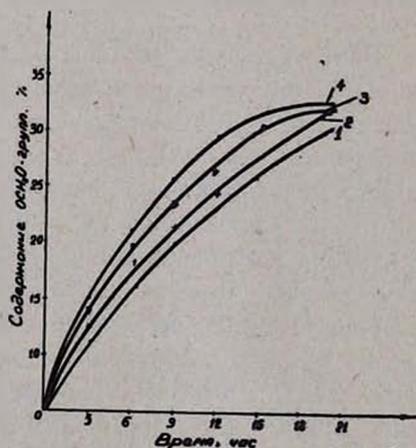


Рис. 7. Зависимость скорости ацеталирования поливинилацетата от концентрации уксусной кислоты: 1—30; 2—40; 3—50; 4—60%.

скорость процесса. Концентрация уксусной кислоты в исходном гомогенном растворе варьировалась в пределах от 30 до 60%. Аналогичные опыты проводились как в присутствии соляной, так и серной кислот. Результаты изображены в виде графиков (рис. 6 и 7).

Приведенные данные показывают, что увеличение концентрации уксусной кислоты приводит к увеличению скорости ацеталирования, что совпадает с литературными данными. Однако, максимальная концентрация уксусной кислоты в исходном растворе не может превышать 55—60%, так как она является оптимальной при полимеризации винилацетата.

ՊՈԼԻՎԻՆԻԼՖՈՐՄԱԼԻ ՍՏԱՑՈՒՄ:

III. ՊՈԼԻՎԻՆԻԼԱՑԵՏԱՏԻ ԱՑԵՏԱԼԱՑՈՒՄ

Հ. Ե. ՉԱԿՈՐՅԱՆ, Մ. Բ. ՕՐԴՅԱՆ, Լ. Հ. ՍԱՐԳՍՅԱՆ, Զ. Խ. ՍԱՐԳՍՅԱՆ և Ռ. Հ. ԳԵՎՈՐԳՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Ուսումնասիրվել է պոլիվինիլացետատի ացետալացումը ֆորմալդեհիդով, քացախաթթվի ջրային լուծույթում, անօրգանական թթուների ներկալուծումը: Որոշված է պոլիվինիլֆորմալի լուծելիության կախումը ելանյութ պոլիվինիլացետատի մոլեկուլային կշռից և պրոցեսի շերմաստիճանից: Ուսումնասիրվել է կատալիզատորի, ֆորմալդեհիդի, պոլիվինիլացետատի և քացախաթթվի կոնցենտրացիաների ազդեցությունը ացետալացման արագության և խորության վրա:

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, Р. Г. Геворкян, Арм. хим. ж., 22, 627 (1969).
3. Германский патент 664648; [С. А., 32, 274 (1938)].
4. Французский патент 820105, [С. А., 32, 5535 (1938)].
5. С. Ушаков, О. Ив, ЖПХ, 19, 853 (1946).
6. А. F. Futzugh, F. Lavin, С. O. Morrison, J. Electrochem. Soc., 100, 341 (1953).
7. Британский патент 745686; [С. А., 50, 12543 (1956)].
8. Jamada, Koto, Chem. High. polymers (Japan), 6, 292 (1949).
9. Германский патент 878,861; [С. А. 51, 2324 (1957)].