

ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИВИНИЛФОРМАЛЯ

VI. НЕПРЕРЫВНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ВИНИЛАЦЕТАТА В ВОДНОМ РАСТВОРЕ УКСУСНОЙ КИСЛОТЫ.

А. Е. АКОПЯН, Ю. Е. НАЛБАНДЯН и Л. А. САРКИСЯН

Ереванский политехнический институт

Поступило 3 VI 1970

Теоретическим расчетом определено число полимеризаторов в каскаде.

Показано, что процесс непрерывной полимеризации винилацетата в водном растворе уксусной кислоты в присутствии персульфатных инициаторов можно осуществлять в полимеризаторе колонного типа.

Исследована зависимость производительности установки непрерывного действия от скорости подачи исходной смеси и концентрации инициатора полимеризации.

Изучено влияние концентрации инициатора на молекулярный вес полученного поливинилацетата.

Рис. 4, табл. 1, библиограф. ссылок 7.

В наших предыдущих сообщениях [1—4] была показана возможность проведения регулируемой полимеризации винилацетата в водных растворах уксусной кислоты и получения растворимого поливинилформалия путем непосредственного ацеталирования поливинилацетата формальдегидом в той же среде.

Течение полимеризации винилацетата в водном растворе уксусной кислоты с большой скоростью (10—12 часов вместо 25—30 при полимеризации в метаноле) создает реальную возможность проведения полимеризации непрерывным способом.

Полимеризация винилацетата в различных растворителях непрерывным методом изучалась различными авторами [6,7]; нами же впервые изучается непрерывная полимеризация винилацетата в водном растворе уксусной кислоты с целью получения полимеризата, непосредственное ацеталирование которого приводит к образованию поливинилацеталей.

В данной работе рассматриваются результаты изучения полимеризации винилацетата в водном растворе уксусной кислоты на лабораторной установке непрерывного действия.

Если процесс полимеризации винилацетата осуществить в одном аппарате «идеального смешения», длительность непрерывного процесса $\tau_{\text{непр}}$ будет значительно больше длительности периодического про-

$$\text{цесса } \tau_{\text{пер}}, \text{ т. е. } \frac{\tau_{\text{непр}}}{\tau_{\text{пер}}} \gg 1.$$

Повышение к. п. д. одноаппаратной схемы «идеального смешения» путем снижения степени конверсии винилацетата исключается, так как выделение непрореагировавшего винилацетата из реакционной смеси связано с большими техническими трудностями.

В данном случае повышение к. п. д. установки может быть достигнуто совмещением принципов смешения и вытеснения, т. е. включением в установку нескольких полимеризаторов.

Экспериментальная часть

До начала экспериментальных работ по непрерывной полимеризации винилацетата определенный интерес представлял теоретический расчет числа полимеризаторов установки.

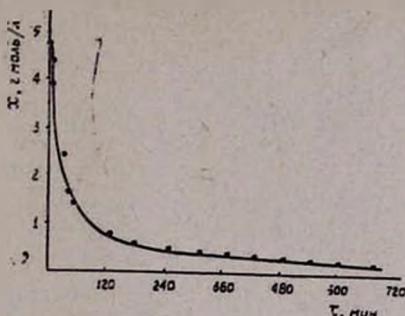


Рис. 1. Изменение концентрации винилацетата во времени.

Расчет производился на основании данных периодической полимеризации винилацетата [2] графоаналитическим методом, предложенным Левиным [5].

Определение продолжительности полимеризации винилацетата

В опытах данной серии полимеризация винилацетата в водном растворе уксусной кислоты проводилась по рецептуре, указанной в нашем предыдущем сообщении. Начальная концентрация винилацетата в исходной смеси ($X_{\text{нач.}}$) составляла 4,76, конечная же ($X_{\text{кон.}}$) — 0,147 г моль/л. На основании полученных данных был построен график с координатами: X — концентрация винилацетата, г моль/л, τ — время, мин (рис. 1).

Выбор конечной концентрации винилацетата в реакционной смеси обусловлен также продолжительностью реакции $\tau_{\text{пер.}}$, равной 675 минутам.

Расчет числа (n) аппаратов установки

Расчет необходимого числа (n) одинаковых по емкости, последовательно соединенных аппаратов производился графическим дифферен-

цированием кривой $X - \tau$ (рис. 1); был построен график с координатами $\frac{dx}{d\tau} - X$ (рис. 2), при помощи которого затем решалась система следующих уравнений:

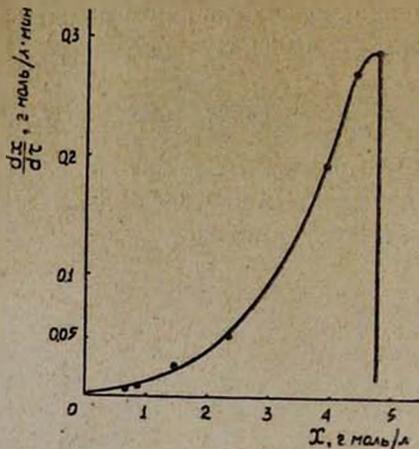


Рис. 2. Дифференциальная кривая изменения концентрации винилацетата во времени.

$$X_{n-1} = X_n + \frac{dx_n}{d\tau} \cdot \frac{\tau_{\text{кон.}}}{n},$$

$$X_{n-2} = X_{n-1} + \frac{dx_{n-1}}{d\tau} \cdot \frac{\tau_{\text{кон.}}}{n},$$

$$X_{n-3} = X_{n-2} + \frac{dx_{n-2}}{d\tau} \cdot \frac{\tau_{\text{кон.}}}{n},$$

$$X_0 = X_{n-(n-1)} + \frac{dx_{n-(n-1)}}{d\tau} \cdot \frac{\tau_{\text{кон.}}}{n} \gg X_{\text{кон.}}$$

Принимая число аппаратов в каскаде $n=4$ и подставляя соответствующие значения из графика (рис. 2) в вышеприведенные уравнения, получаем мольные концентрации винилацетата в отдельных аппаратах:

$$X_3 = X_{\text{кон.}} + \frac{dx_{\text{кон.}}}{d\tau} \cdot \frac{\tau_{\text{кон.}}}{n} = 0,147 + 0,0012 \frac{675}{4} = 0,3493 \text{ г моль/л,}$$

$$X_2 = X_3 + \frac{dx_3}{d\tau} \cdot \frac{\tau_{\text{кон.}}}{n} = 0,3493 + 0,0026 \frac{675}{4} = 0,788 \text{ г моль/л,}$$

$$X_1 = X_2 + \frac{dx_2}{d\tau} \cdot \frac{\tau_{\text{кон.}}}{n} = 0,788 + 0,0075 \frac{675}{4} = 2,051 \text{ г моль/л.}$$

$$X_0 = X_1 + \frac{dx_1}{d\tau} \cdot \frac{\tau_{\text{кон.}}}{n} = 2,051 + 0,0375 \frac{675}{4} = 8,381 \text{ г моль/л,}$$

$$8,381 \text{ г моль/л} > X_{\text{пвч.}} = 4,76 \text{ г моль/л.}$$

Следовательно, наличие 4 аппаратов в каскаде может обеспечить достижение указанной выше конверсии винилацетата.

Продолжительность полимеризации винилацетата в каждом отдельном аппарате будет:

$$\tau_4 = \frac{x_3 - x_4}{\frac{dx_4}{dt}} = \frac{0,3493 - 0,147}{0,0012} = 169 \text{ мин.}$$

$$\tau_3 = \frac{x_2 - x_3}{\frac{dx_3}{dt}} = \frac{0,788 - 0,3493}{0,0026} = 168,7 \text{ мин.}$$

$$\tau_2 = \frac{x_1 - x_2}{\frac{dx_2}{dt}} = \frac{2,051 - 0,788}{0,0075} = 168,7 \text{ мин.}$$

$$\tau_1 = \frac{x_0 - x_1}{\frac{dx_1}{dt}} = \frac{8,381 - 2,051}{0,0375} = 168,8 \text{ мин.}$$

$$\tau_{\text{нпр.}} = 675,2 \text{ мин.}$$

Опыты по непрерывной полимеризации винилацетата в водном растворе уксусной кислоты проводились на лабораторной установке (рис. 3) по рецептуре, указанной в наших предыдущих сообщениях [1—4].

Винилацетат растворялся в водном растворе уксусной кислоты в колбе 1, снабженной механической мешалкой, откуда смесь поступала через питатель 2 в первый полимеризатор 3, куда из бюретки поступал также 4%-ый водный раствор инициатора. Полимеризаторы представляют собой стеклянные трубки диаметром 30 мм, высотой 450 мм, соединенные между собой последовательно. Они снабжены рубашкой, механической мешалкой и термометром. Первый полимеризатор снабжен также обратным холодильником 5 для конденсации паров реакционной смеси.

Температура в полимеризаторах 3 и 4 регулировалась при помощи воды, подаваемой в рубашки полимеризаторов из ультратермостата.

Вначале полимеризация винилацетата в полимеризаторах проводилась периодически, до получения полимеризата, содержащего 0,5% свободного винилацетата, а затем путем подачи исходной смеси в первый полимеризатор и отвода реакционной смеси из последнего полимеризатора в приемник 6 установка переводилась на непрерывную работу; после 48 часов непрерывной работы из отдельных полимеризаторов отбирались пробы и в них определялись содержание свободного мономера и молекулярный вес полученного поливинилацетата.

Первая серия опытов посвящалась изучению зависимости степени конверсии винилацетата и производительности установки от скорости подачи исходной смеси. Полученные данные изображены в виде графика (рис. 4).

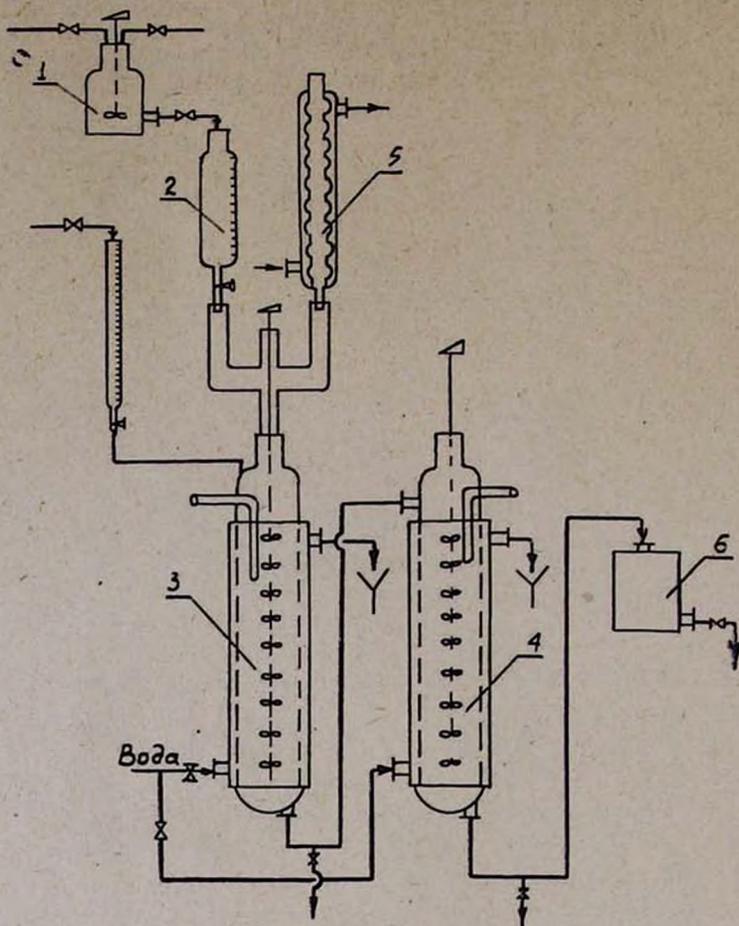


Рис. 3. Схема лабораторной установки непрерывной полимеризации винилацетата.

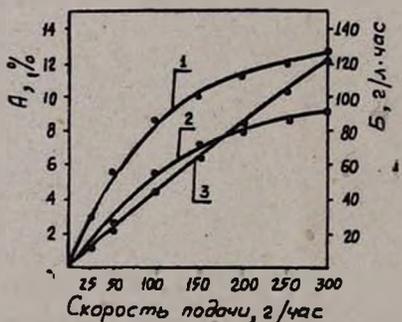


Рис. 4. Зависимость содержания свободного винилацетата и производительности установки от скорости подачи исходной смеси: 1, 2 — зависимость содержания свободного винилацетата (А) от скорости подачи исходной смеси в полимеризаторы 3 и 4; 3 — зависимость производительности установки по полимеру (В) от скорости подачи исходной смеси.

Приведенные данные показывают, что производительность установки, состоящей из двух полимеризаторов, слишком мала.

При скорости подачи исходной смеси 25 г/час, что обеспечивает снижение свободного мономера в полученном полимеризате до 1,2%, производительность составляет примерно 12,6 г/л·час, при периодическом же процессе 45—40 г/л·час, т. е. примерно в 3 раза больше. Увеличение скорости подачи исходной смеси значительно увеличивает производительность установки, но при этом снижается конверсия винилацетата. Так, при скорости подачи исходной смеси 300 г/час производительность установки возрастает до 121,2 г/л·час полимера, но содержание свободного мономера в полученном полимеризате составляет 8,7%, что, безусловно, недопустимо, так как выделение свободного мономера из полимеризата затруднительно.

Приведенные данные показывают, что основная часть винилацетата (60—70%) полимеризуется в первом полимеризаторе, остальная (30—40%) — во втором.

Увеличение производительности установки непрерывной полимеризации винилацетата в водном растворе уксусной кислоты при глубокой конверсии винилацетата возможно только при увеличении числа реакторов в каскаде.

При этих исследованиях было также установлено, что молекулярный вес получаемого поливинилацетата при непрерывной полимеризации винилацетата оказывается ниже, чем при периодической. Поэтому вторая серия опытов посвящалась изучению зависимости молекулярного веса поливинилацетата от содержания инициатора.

Полученные результаты приведены в таблице.

Таблица

Влияние концентрации инициатора на конверсию винилацетата и молекулярный вес поливинилацетата

Концентрация инициатора, %	Содержание свободного винилацетата, %		Молекулярный вес полимера	Примечание
	I колонна	II колонна		
0,05	15,5	9,9	23000	$t = 70^\circ$
0,15	10,8	8,4	20000	$W = 100$ мл/час
0,25	9,4	6,6	18000	
0,35	7,2	3,6	17000	
0,50	5,4	2,1	16000	

На основании данных таблицы можно прийти к выводу, что при непрерывной полимеризации винилацетата в водном растворе уксусной кислоты отпадает надобность в применении регулятора полимеризации (ацетальдегида), в присутствии которого поливинилацетат с нужным молекулярным весом (20000—23000) получается лишь при слишком ма-

лых концентрациях инициатора (0,05—0,15%), что приводит к значительному снижению скорости полимеризации.

Полвинилацетат с молекулярным весом 18000—22000 получается при проведении непрерывного процесса полимеризации винилацетата в присутствии регулятора полимеризации и концентрации инициатора 0,20—0,25%.

ՊՈԼԻՎԻՆԻԼՅՈՐՄԱԼԻ ՍՏԱՑՈՒՄ

VI ՎԻՆԻԼԱԿԵՏԱՍԻ ԱՆՐԵՂՉԱՏ ՊՈԼԻՄԵՐԻՑՈՒՄ ՔԱՅԱԿԱՔԲՎԻ ՋՐԱՅԻՆ ԼՈՒՄՈՒՅՔՈՒՄ

Ն. Ե. ՀԱԿՈՔՅԱՆ, Յու. Է. ՆԱԼԲԱՆԴՅԱՆ և Լ. Ա. ՍԱՐԿՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Հաշվարկով տեսականորեն որոշված է պոլիմերիզատորների թիվը կասկադում: Պարզվել է, որ քացախաթթվի ջրային լուծույթում պերսուլֆատային հարուցիչների ներկայությամբ վինիլացետատի անընդհատ պոլիմերացումը կարելի է իրագործել աշտարակային տիպի պոլիմերիզատորում: Ուսումնասիրվել է անընդհատ գործող սարքի արտադրողականության կախումը ելանյութային խառնուրդի արագութունից և հարուցիչի կոնցենտրացիայից: Ուսումնասիրված է նույնպես հարուցիչի կոնցենտրացիայի ազդեցությունը ստացված պոլիվինիլացետատի մոլեկուլային կշռի վրա և ցույց է տված, որ տվյալ սրույնսում հնարավոր է չօգտագործել կարգավորիչներ:

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. А. Е. Акопян, М. Б. Ордян, Л. А. Саркисян, Дж. Х. Саркисян, Р. Г. Геворкян, Арм. хим. ж., 22, 727 (1969).
4. А. Е. Акопян, М. Б. Ордян, Л. А. Саркисян, Арм. хим. ж., 22, 1028 (1969).
5. С. М. Арбитман, А. Н. Левин, Хим. пром., № 2, 91 (1958).
6. А. Ф. Николаев, М. Э. Розенберг, В. Л. Тризно и др., Пластические массы, № 7, 3 (1968).
7. А. Ф. Николаев, В. Л. Тризно, С. С. Мнацаканов и др., Пластические массы, № 12, 5 (1968).